

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE
ABTEILUNG A

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM
SIR W. H. BRAGG-LONDON
W. L. BRAGG-MANCHESTER
G. FRIEDEL-STRESSBURG
V. M. GOLDSCHMIDT-OSLO
K. HONDA-SENDAI
F. M. JAEGER-GRONINGEN

A. JOFFÉ-LENINGRAD
ST. KREUTZ-KRAKAU
SIR H. A. MIERS-LONDON
C. PALACHE-CAMBRIDGE (MASS.)
W. J. VERNADSKY-LENINGRAD
R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK
F. ZAMBONINI-NEAPEL

Herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 75

1930

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H. / LEIPZIG

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W.

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

Inhaltsverzeichnis des 75. Bandes.

Heft 1/2. (Ausgegeben im September 1930.)

Seite

1. B. E. Warren and D. I. Modell (Cambridge, Mass.), The Structure of Enstatite $MgSiO_3$. (With 5 figures)	1
2. Harold E. Buckley, M.Sc., (Manchester), The Influence of RO_4' and Related Ions on the Crystalline Form of Sodium Chlorate. (With 8 figures and 4 plates)	15
3. O. Mügge (Göttingen), Einfache Schiebungen an einigen künstlichen Kristallen. (Mit 3 Textfiguren)	32
4. K. Herrmann und W. Ilge (Berlin-Charlottenburg), Röntgenographische Strukturermorschung der kubischen Modifikation der Perchlorate. (Mit 9 Textfiguren)	41
5. Rudolf Scharizer (Graz), Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und zur Genese der natürlichen Eisensulfate XIV	67
6. J. H. Sturdivant (Pasadena), The Crystal Structure of Columbite. (With 6 figures).	88
7. Georg Laemmlein (Leningrad), Korrosion und Regeneration der Porphyroquarze. Genetisch-morphologische Studie. (Mit 15 Textfiguren).	109
8. Linus Pauling and M. D. Shappell (Pasadena), The Crystal Structure of Bixbyite and the C-Modification of the Sesquioxides. (With 6 figures)	128
9. G. Menzer (Berlin), Über die mikroskopische Unterscheidung von Ätzhügeln und Ätzgrübchen im durchgehenden Licht. (Mit 10 Textfiguren)	143
10. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
W. Faber (Hannover), Weitere Beobachtungen an Adrenalonchlorhydrat: Inkonsistenz der Brechungsexponenten. (Mit 1 Figur).	147
Bericht über die Röntgentagung in Heidelberg vom 2. und 3. Juni 1930. Veranaltet von der Deutschen Gesellschaft für technische Röntgenkunde und vom Deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik, beide in Berlin	153
W. G. Burgers und J. C. M. Basart, Gitterkonstanten der Mischkristallreihe Kupfer-Nickel.	155
Wilhelm Hofmann (Leipzig), Beiträge zum Feinbau der Tuttonschen Salze. I. Die Raumgruppe. (Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig Nr. 267)	158
Tagung des erweiterten Tabellenkomitees in Zürich, 28.—31. Juli 1930.	159

Heft 3/4. (Ausgegeben im Oktober 1930.)		Seite
11. B. E. Warren and D. I. Modell (Cambridge), The Structure of Anthophyllite $H_2Mg_7(SiO_3)_8$. (With 5 figures)		161
12. A. Ehringhaus (Göttingen), Interferenzfarben bei Kombination und Mischung von doppelbrechenden und optisch-drehenden Kristallen. (Mit 1 Textfigur)		179
13. J. T. Randall, H. P. Rooksby and B. S. Cooper (Wembley), X-ray Diffraction and the Structure of Vitreous Solids—I. (With 10 figures)		196
14. J. E. Lennard-Jones (Bristol), Note on the Dependence of Crystal Spacing on Crystal Size		215
15. Rudolf Brill (Oppau), Über die röntgenographische Bestimmung von Form und Begrenzungsflächen submikroskopisch kleiner Kristalle. (Mit 4 Textfiguren)		217
16. Paul Niggli (Zürich), Stereochemie der Kristallverbindungen. II. Komplexe Verbindungen AB. (Mit 18 Textfiguren)		228
17. G. Menzer (Berlin), Die Kristallstruktur von Kryolithionit. (Mit 3 Textfiguren)		265
18. Mary W. Porter, B. Sc. (Oxon), The refractive indices of mixed crystals of magnesium sulphate and zinc sulphate. (With 2 figures)		288
19. J. Hengstenberg (Ludwigshafen a. Rh.) und R. Kuhn (Zürich), Die Kristallstruktur der Diphenylpolyene. (Mit 5 Textfiguren).		301
20. Georg Kalb (Köln), Vizinalerscheinungen auf den Hauptflächen isoharmonischer Kristallarten. Erläutert an einigen Beispielen. (Mit 18 Textfiguren)		311
21. Martin Mehmel (Leipzig), Über die Struktur des Apatits I. (Mit 2 Textfiguren)		323
22. W. Faber (Hannover), Über eine Abänderung der Brögger-Ramsayschen Methode zur Messung der Brechungsexponenten von Kristallen an Prismen aus natürlichen Kristallflächen. (Mit 1 Textfigur)		332
23. O. Mügge (Göttingen), Über die Lage des rhombischen Schnittes im Anorthit und seine Benutzung als geologisches Thermometer		337
24. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:		
D. Motzok (Moskau), Mehrdimensionale Symmetrie und Substitutionstheorie. (Mit 4 Textfiguren)		345
F. Wever und H. Möller (Düsseldorf), Über den Kristallbau des Eisensilizides $FeSi$		362
B. Goßner (München), Über Boleit, Pseudoboleit und Cumengeit. Bemerkung zu zwei Abhandlungen von G. Friedel bzw. R. Hocart		365
Mitteilung der Schriftleitung der Referatenteile der Zeitschrift für Kristallographie		367
Bücherbesprechungen		368
Referate III	R. 113—128	

Heft 5/6. (Ausgegeben im November 1930.)

25. G. Wassermann (Berlin-Dahlem), Über die Zerreißfestigkeit und Spaltbarkeit von Wismut- und Antimontkristallen. (Mit 7 Textfiguren)	369
26. H. Ehrenberg (Aachen), Ein neues Zwillingsgesetz am Bloiglanz. Zwillings-ebene (301) bzw. (201). (Mit 2 Textfiguren und 1 Tafel)	379
27. St. Náráy-Szabó (Szeged, Hungary, p. t. Manchester), The structure of apatite $(CaF)Ca_4(PO_4)_3$. (With 4 figures)	387

	Seite
28. <i>K. Schloßmacher</i> (Königsberg i. Pr.), Die Absorption mangan- und chrom- gefärbter synthetischer Spinelle. (Mit 2 Textfiguren)	399
29. <i>B. Goßner</i> und <i>F. Mußnug</i> (München), Über Krokoit, Lautarit und Dietzeit und deren kristallographische Beziehungen	410
30. <i>Franz Halla</i> und <i>Ernst Mehl</i> (Wien), Das Raumgitter des Natroliths. (Mit 1 Tafel)	421
31. <i>M. Straumanis</i> (Riga), Über den Abbau von Metallkristallen durch Ätz- mittel. (Mit 16 Textfiguren)	430
32. <i>Fr. Schwietering</i> (Celle), Die Methode der Totalreflexion für eine beliebig orientierte Kristallfläche. (Mit 38 Textfiguren und 30 Tabellen)	449
33. <i>Paul Niggli</i> (Zürich), Stereochemie der Kristallverbindungen. III. Zwei Hauptgruppen anorganischer Kristallverbindungen. (Mit 7 Textfiguren) .	502
34. <i>B. E. Warren</i> und <i>O. R. Trautz</i> (Cambridge), U. S. A.), The Structure of Hardystonite $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$. (With 1 figure)	525
35. <i>Ralph W. G. Wyckoff</i> (New York), A Powder Spectrometric Study of the Structure of Urea. (With 2 figures)	529
36. <i>H. Braekken</i> (Trondhjem) und <i>L. Harang</i> (Tromsø), Die kubische Hoch- temperaturstruktur einiger Perchlorate. (Mit 1 Textfigur)	538
37. <i>B. Sander</i> (Innsbruck) und <i>G. Sachs</i> (Berlin-Dahlem), Zur röntgenoptischen Gefügeanalyse von Gesteinen. (Mit 24 Textfiguren)	550
38. <i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>H. Braekken</i> (Trondhjem), Zur Kristallstruktur des kubischen Karborunds. (Mit 2 Textfiguren)	572
<i>Dorothy Heyworth</i> (Chicago), Note on the Space Group of AsJ_3	574
<i>H. Braekken</i> (Trondhjem), Erwiderung auf obenstehende Bemerkung . .	574
<i>H. O'Daniel</i> (München), Ein chromhaltiger Pyroxen von Jagersfontein (Süd- afrika)	575
<i>H. O'Daniel</i> (München), Über Tarnowitzite	576
<i>Autorenregister zu Band 75</i>	578
<i>Sachregister zu Band 75</i>	579

1. The Structure of Enstatite $MgSiO_3$.

By

B. E. Warren and D. I. Modell.

(With 5 Figures.)

Abstract:

From rotation photographs made by rotating a Hypersthene crystal about the three principal axes, the axial lengths were calculated as $a = 48.20 \text{ \AA}$ $b = 8.86 \text{ \AA}$ $c = 5.20 \text{ \AA}$. Comparison with the crystallographic axial ratio shows that the previously accepted "a" axis must be doubled. From a series of 45° oscillation photographs about the three principal axes indices were assigned to about 300 reflections. Assuming holohedral orthorhombic symmetry the space group is found to be V_h^{15} . There are 46 molecules (Mg, Fe) SiO_3 in the unit cell.

There is a close connection between the diopside structure and the space group V_h^{15} , such that with slight alterations the whole diopside unit cell can be inserted in the half unit cell of the enstatite space group. Ca in diopside is replaced by Mg and approximate coordinates obtained for all the atoms in the enstatite structure. Calculated amplitude contributions for about fifty planes compare favorably with the visually estimated intensities of the corresponding spots. The unit cell of the orthorhombic pyroxene is very nearly two unit cells of the monoclinic pyroxene joined together on the "a" face through a glide plane of reflection. The characteristic and distinguishing features of the pyroxenes and amphiboles lie in the possession of the single and double type of silicon-oxygen chains. Enstatite has the single type of chain and the orthorhombic pyroxenes are therefore to be classed as true members of the pyroxene group.

I. Introduction.

The pyroxenes are a well defined group of metasilicates, closely related in composition, optical properties, axial ratio, and cleavage, and with members in both the monoclinic and orthorhombic systems. They are characterized by a good prismatic cleavage, with cleavage angle of about 93° . The structure of Diopside¹⁾ $CaMg(SiO_3)_2$ which has recently been completely determined can be considered as typical of the whole group of monoclinic pyroxenes. As yet there has been no structure determination of a member of the orthorhombic group.

Enstatite (Mg, Fe) SiO_3 is the simplest member of the orthorhombic group of pyroxenes. The present investigation has shown that there

1) The Structure of Diopside $CaMg(SiO_3)_2$ B. Warren and W. L. Bragg, Z. Krist. 69, 448. 1928.

is a very close relationship to the structure of the monoclinic pyroxene diopside, and by means of this close relationship it has been possible to determine the positions of all the atoms in the orthorhombic structure.

The enstatite structure is built up out of silicon-oxygen chains, lying parallel to the "c" axis and similar to the silicon-oxygen chains which were found to exist in the monoclinic pyroxene diopside. Each silicon atom is surrounded by four oxygen atoms as in other silicates, but two oxygen atoms of each tetrahedral group are held in common with neighboring groups in accord with the three to one ratio of oxygen to silicon atoms. The tetrahedra thus linked together by shared oxygen atoms form endless chains parallel to the "c" axis of the crystal; they lie side by side and are held together by the (Mg, Fe) atoms.

Doubt has sometimes been expressed as to whether the orthorhombic pyroxenes should be classed as true pyroxenes. It will be shown in the latter part of the paper that the logical criterion for a pyroxene is the possession of the single type of silicon-oxygen chain, that this is the type of chain out of which both diopside and enstatite are built, and that both structures can therefore be classed as true pyroxenes and as distinct from the amphiboles which are built up out of double silicon-oxygen chains¹).

II. Description of Hypersthene crystal used in investigation.

Crystals of enstatite which were suitable for the X-ray investigation were not available, and it was necessary to use a specimen of Hypersthene (Fe, Mg) SiO₃. The material used was from Mt. Dore, Auvergne,

France and was in the form of small single crystals about $0.4 \times 0.4 \times 4.0$ mm. with the prismatic tabular habit shown in Fig. 4. The forms $a(100)$, $b(010)$, $m(110)$, and $p(211)$ were present, and from goniometric measurements gave an axial ratio

$$a : b : c = 1.0265 : 1 : 0.5854$$

in satisfactory agreement with the axial ratio for the orthorhombic pyroxene group given by Goldschmidt $a : b : c = 1.0308 : 1 : 0.5885$. It is to be noted that this set up of

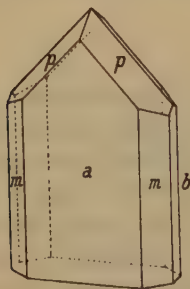


Fig. 4. Crystal habit of the Hypersthene crystal used in present investigation. The indices correspond to the Goldschmidt axes, not to the axes of the true unit cell.

¹) The crystal structure and chemical composition of the monoclinic amphiboles. B. E. Warren. Z. Krist. 72, 493. 1930.

the crystal differs from that adopted by Dana and Hiltze in that the "a" and "b" directions are interchanged.

The optical properties of the crystal were determined as follows:

$$\begin{aligned} \alpha &= 1.696 & 2V &= 62^\circ \pm 5^\circ \\ \beta &= 1.709 \\ \gamma &= 1.712 & Y &= a; \text{ optic plane } (100). \end{aligned}$$

Chemical analyses of the material used were not available, so that the approximate composition was determined from the optical properties. From Winchell's¹⁾ chart for variations in composition and optical properties in the enstatite series, it was found that the optical properties of the material corresponded to a molecular composition 30% $FeSiO_3$, 70% $MgSiO_3$ and specific gravity 3.43. A direct determination of the specific gravity gave $\sigma = 3.39$.

III. Unit Cell and Space Group of Enstatite.

The three primitive translations of the unit cell were determined in the usual way from rotation photographs, made by rotating the crystal in turn about the three principal axes. The crystal was about $0.4 \times 0.4 \times 1.0$ mm. and was completely bathed in the radiation ($K_\alpha Mo$). From the layer line distances the three primitive translations were calculated as follows²⁾:

$$\begin{aligned} a &= 18.20 \text{ \AA} \\ b &= 8.86 \text{ \AA} \\ c &= 5.20 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

From these axial lengths the axial ratio is calculated as $a:b:c = 2.055:4:0.587$ as compared with the axial ratio in Goldschmidt $a:b:c = 4.0308:4:0.5885$. It is evident that in the true unit cell the "a" axis must be taken double the value which has previously been assumed. The general plane (hkl) in the old set up will have indices ($2h, k, l$) in terms of the new axes. In this paper the new axes of the true unit cell will be used henceforth.

The number of molecules in the unit cell is given by:

$$n = \frac{V \sigma N}{M}$$

1) Winchell, Elements of Optical Mineralogy II, p. 177. 2) Gossner gives essentially the same axial lengths but with "a" and "b" interchanged. $a = 8.84$ $b = 18.23$ $c = 5.20$ Å. B. Gossner und F. Mussnug "Über Enstatit und sein Verhältnis zur Pyroxen- und Amphibolgruppe." Z. Krist. 70, 234. 1929.

V = volume of unit cell,

σ = density of crystal,

N = Avogadro number

M = molecular weight.

Using the approximate chemical composition deduced in II from the optical data the molecular weight is calculated as:

$$M = 0.3 Fe + 0.7 Mg + SiO_3 = 109.8$$

$$N = \frac{18.20 \times 8.86 \times 5.20 \times 10^{-24} \times 3.39 \times 6.06 \times 10^{23}}{109.8} = 15.8.$$

There are accordingly 16 molecules $(Mg, Fe) SiO_3$ in the unit cell.

Table I.

Tabulation of observed Reflections.

$h00$	$hk0$	$h0l$	$0kl$
400	230	402	024
600	250	202	023
1200	420	302	024
1400	430	502	042
1600	440	702	043
	460	902	044
0k0	640	404	064
040	620	304	
060	630	404	
080	650		
	820		
00l	840		
002	860		
004	1040		
	1030		
	1040		
	1050		
	1220		
	1240		
	1260		

A series of 15° oscillation photographs were made about each of the three principal axes, and indices assigned to about 300 reflexions. The following conditions were found to obtain:

General planes (hkl) $h + k + l = \text{odd and even}$

Prism planes $(h0l)$ $h + l = \text{odd and even}$

$(hk0)$ $h + k = \text{odd and even}$

$(0kl)$ $k + l = \text{odd and even.}$

Therefore the lattice cannot be body centered, side centered, or all face centered. It follows therefore, that the lattice must be the simple orthorhombic lattice Γ_0 .

Assuming holohedral orthorhombic symmetry, and with lattice Γ_0 only the space groups $V_h^1 - V_h^{16}$ are possible. Referring to Table I it is seen that the prism reflections obey the following laws:

$$\begin{array}{ll} (h0l) \quad h+l = \text{odd and even} & l \text{ occurs only even} \\ (hk0) \quad h+k = \text{odd and even} & h \text{ occurs only even} \\ (0kl) \quad h+l = \text{odd and even} & k \text{ occurs only even.} \end{array}$$

Of the 46 possible space groups all but V_h^1 , V_h^5 , V_h^{11} and V_h^{15} are immediately excluded by reflections actually appearing. The observed halvings are exactly those demanded by V_h^{15} , and as it would be very difficult to explain this regular absence of large groups of reflexions for the space groups V_h^1 , V_h^5 and V_h^{11} it appears justifiable to conclude that the space group of Hypersthene (Enstatite) is V_h^{15} .

IV. Relation of Enstatite to Diopside.

The structure of the monoclinic pyroxene diopside $CaMg(SiO_3)_2$ has recently been completely determined¹⁾ Comparison of the axial lengths in enstatite with those which were found for diopside discloses a very close connection between the unit cells of the two substances.

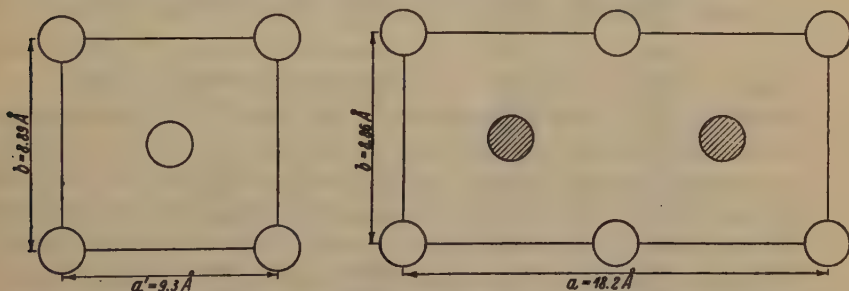


Fig. 2. Schematic representation of side centering of the diopside and enstatite projections on (001). In diopside (001) is truly side centered, while in enstatite the projection upon $a/2 \times b$ is approximately side centered. The cross hatched circles represent units which are slightly different from those represented by the open circles.

$$\begin{array}{l} \text{Diopside (monoclinic)} \\ a = 9.74 \text{ \AA} \quad a' = 9.34 \text{ \AA} \\ b = 8.89 \text{ \AA} \\ c = 5.24 \text{ \AA} \\ \beta = 74^\circ 40' \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Enstatite (orthorhombic)} \\ a = 18.20 \text{ \AA} \\ b = 8.87 \text{ \AA} \\ c = 5.20 \text{ \AA} \end{array}$$

1) loc. cit. 4).

a' in diopside is the projection of " a " perpendicular to " b " and " c ", so that $a' = a \sin 74^\circ 40'$. It is seen that the axes " b " and " c " in the two structures are practically identical and that " a " in enstatite is just about double the value of a' in diopside. This fact suggests immediately that the structures themselves must be closely related and the Xray investigation has shown that this is actually the case. Projected upon the " c " face, the two structures have practically the same atomic arrangement, and this is borne out in a very striking way by the whole set of $(h k 0)$ reflexions. The projection of the two structures perpendicular to " c " is represented schematically in Fig. 2.

Table II. Comparison of $(h k 0)$ reflexions from Enstatite and Diopside.

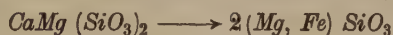
Enstatite		Diopside	
$(h k 0)$	Obs. Int.	$(h k 0)$	Meas. Int. q
400	M.	200	—
600	V. W.		
800	Abs.	400	2.0
1200	V. S.	600	34.0
1400	V. W.		
1600	M. S.	800	24.0
040	W. M.	040	—
060	V. S.	060	28.0
080	W. M.	080	—
240	Abs.	440	—
230	W.	430	2.5
250	S.	450	27.6
420	V. S.	220	23.8
430	V. W.		
440	M.	240	2.7
460	V. W.	260	6.8
640	V. S.	340	32.8
620	V. W.		
630	M.	330	48.2
650	S.	350	46.2
820	W. M.	420	5.6
840	W. M.	440	44.8
4040	M.	540	24.8

Diopside is side centered on the " c " face and $(h k 0)$ occurs only for $h + k = \text{even}$. In Enstatite the " a " axis is twice as long and if the projection upon the " c " face is to be very similar to that of diopside, then $(h k 0)$ can occur only for $\frac{h}{2} + k = \text{even}$. Referring to Table II it is seen that in the $(h k 0)$ reflections from enstatite, nearly the whole

group of reflections for $\frac{h}{2} + k = \text{odd}$ are missing and the few that occur are all very weak. For those reflections where $\frac{h}{2} + k = \text{even}$, however, the observed intensities show a striking similarity to the intensities of the corresponding reflections from diopside. We are therefore, justified in concluding that projected perpendicular to "c", the enstatite structure is very similar to that of diopside.

V. Arrangement of the Atoms in Enstatite.

Our problem now becomes one of introducing sections of the diopside structure into the enstatite space group V_h^{15} and doing this in such a way as to alter as little as possible the projection of the diopside structure perpendicular to "c". In making this alteration the calcium in diopside will, of course, be replaced by one of the (Mg, Fe) in enstatite.



A very striking connection between the diopside structure and the enstatite space group V_h^{15} gives the clue to the way in which the diopside sections are to be introduced. In Fig. 3a is shown the unit cell of the diopside structure projected upon (040). In 3b is shown half of the unit cell of the enstatite space group V_h^{15} also projected upon (040).

The half unit cell of enstatite $\frac{a}{2} \times b \times c$ has very nearly the same dimensions as $a' \times b \times c$ in diopside.

It will be noted that the symmetry elements and their spacial arrangement in the section AA' are exactly the same in the diopside structure and in V_h^{15} . The whole central section AA' of the diopside structure can therefore be moved bodily into the enstatite space group. Along BB' the symmetry elements in 3a and 3b are not the same. In diopside there are centers and screw axes parallel to "b", while in V_h^{15} there is a screw axis parallel to "c" and a glide plane with glide $b/2$. A study of the coordinates of the atoms in the BB' section of diopside shows however, that with a very slight distortion of the atoms in the "c" direction only, the section BB' would be altered into one in which a glide plane with glide $b/2$ could be inserted along BB' . Making these slight distortions in the "c" coordinates of the atoms in the BB' section, the whole diopside unit cell of Fig. 3a can then be moved bodily into the space group V_h^{15} . By now replacing the Ca in diopside by an Mg atom, and allowing the symmetry elements along BB' in V_h^{15} to repeat the half cell, we have an atomic arrangement which must be very nearly the unit cell of the orthorhombic pyroxene enstatite. In replacing Ca

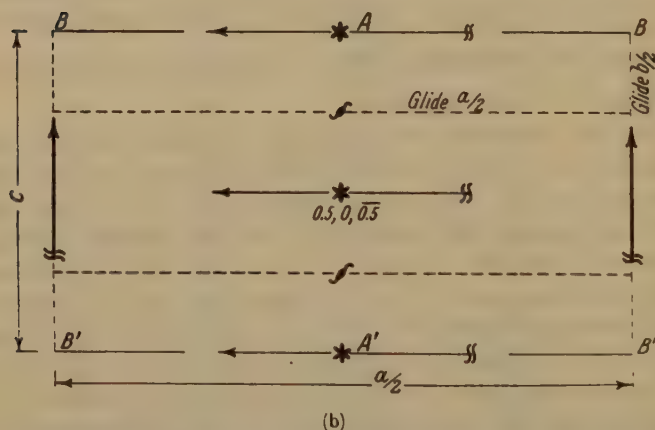
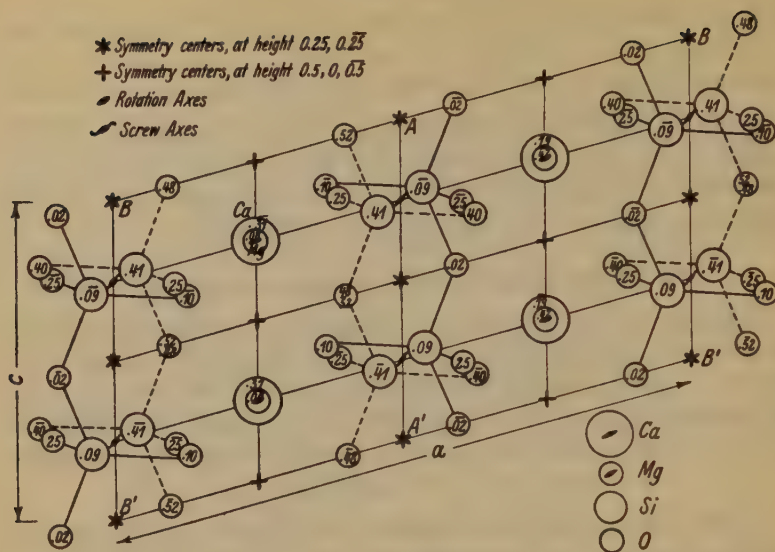


Fig. 3. Relation between diopside structure and the enstatite space group V_h^{15} . Only half of the V_h^{15} unit cell is shown, so as to correspond to the unit cell of diopside. It will be noted that the symmetry elements and their special arrangement are the same in the section AA' in both unit cells.

by (Mg, Fe) and distorting part of the atoms slightly in the "c" direction we have of course changed very little the projection of the diopside structure perpendicular to "c".

In arriving at the enstatite structure, we have taken the diopside unit cell practically unaltered, and then doubled it along a' by reflection across BB' . The relation between the original diopside cell and the enstatite cell finally produced is shown in Fig. 5. The enstatite structure projected on (040) is shown in Fig. 4. The origin of coordinates is a symmetry center and the figures within the circles represent the coordinates of the atoms in decimal parts of the length of the "b" axis. The symmetry center used as origin in enstatite is $0.25b$ higher than the center used as origin in diopside so that the Y coordinates of the

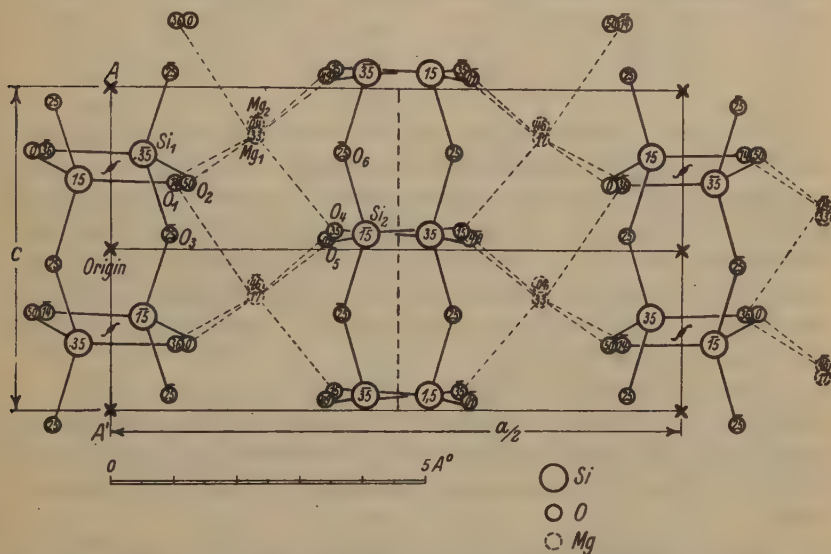


Fig. 4. Projection of Enstatite structure on (040). The figures within the circles are the Y coordinates in decimal parts of the length of the "b" axis. The section AA' corresponds to AA' in Fig. 3a, and is a section of the diopside structure practically unaltered. Mg_1 corresponds to Mg in diopside and Mg_2 has approximately the position of calcium in the diopside structure.

atoms in enstatite recorded in Fig. 4 are obtained by subtracting 0.25 from the coordinates of the corresponding atoms in diopside (Fig. 3a).

In the space group V_h^{15} an atom in the general position is multiplied by the symmetry elements into 8. In our enstatite structure all atoms are in the general position, and there are 16 (Mg, Fe), 16 Si , and 48 O in the unit cell. In assigning coordinates there will therefore be 2 sets of Mg , 2 sets of Si and 6 sets of O . The values of the coordinates finally arrived at are given in Table III, in degrees and also in decimal parts of the axial lengths. The origin of coordinates is a symmetry center in the V_h^{15} space group.

Table III. Coordinates of Atoms in Enstatite.

	θ_1	θ_2	θ_3	X	Y	Z
Mg_1	45	120	135	.13	.33	.37
Mg_2	45	— 43	135	.13	— .04	.37
Si_1	10	— 126	104	.03	— .35	.29
Si_2	80	— 55	16	.23	— .45	.04
O_1	30	+ 50	72	.06	+ .14	+ .20
O_2	22	180	72	.06	.50	+ .20
O_3	18	— 90	17	.05	— .25	.05
O_4	70	+ 125	20	.19	+ .35	.06
O_5	68	5	18	.19	+ .04	.05
O_6	72	— 90	108	.20	— .25	+ .30

Some of the enstatite coordinates arrived at directly from consideration of the diopside structure must necessarily be considered as only approximate, but sufficiently accurate to use in the first calculations of amplitude contributions. By then comparing these calculated amplitude contributions with the observed intensities, any appreciable errors in the assigned coordinates will become evident, and the necessary corrections can be made. The coordinates given in Table III are the final corrected values arrived at in this way.

From the approximate atomic coordinates given above, and the f values¹⁾ of the elements occurring in the silicates the amplitude contributions F of the various reflections can be immediately calculated. In the space group V_h^{15} the amplitude contribution per unit cell takes the form:

$$F = \sum_n 2 f_n \left\{ \cos(h\theta_1 + k\theta_2 + l\theta_3) + (-1)^{h+k} \cos(h\theta_1 - k\theta_2 - l\theta_3) \right. \\ \left. + (-1)^{k+l} \cos(h\theta_1 - k\theta_2 + l\theta_3) + (-1)^{h+l} \cos(h\theta_1 + k\theta_2 - l\theta_3) \right\}$$

where the sum is taken over the various sets of crystallographically equivalent atoms. In the following table are given the calculated values of amplitude contribution F for about fifty planes. In making these calculations allowance was made for the relative amounts of Mg and Fe present by taking:

$$f(Mg, Fe) = 0.7 f(Mg) + 0.3 f(Fe).$$

In addition to the $hk0$ reflections given above, the whole set with $h/2 + k = \text{odd}$ give values of approximately zero, in good agreement with the observation that all $(hk0)$ for $h/2 + k = \text{odd}$ are for the most part absent and the few that are present are very weak.

1) W. L. Bragg, and J. West "A technique for the x-ray examination of crystal structures with many parameters". Z. Krist. **69**, 448. 1928.

Table IV. Comparison of Calculated Amplitude Contributions and observed Intensities of Spots.

hkl	$\sin\theta$	Calc. F	ξ	$\frac{F}{(\xi)^{\frac{1}{2}}}$	Obs. Int.
200	.039	nil	0.8	0	Abs.
400	.078	-6.4	4.5	-42	M.
600	.117	nil	2.3	0	V. W.
800	.156	-4.5	3.0	-7	Abs.
1000	.195	nil	3.8	0	Abs.
1200	.234	-35.5	4.5	-134	V. S.
1400	.273	nil	5.2	0	V. W.
1600	.312	+43.5	6.0	+44	M. S.
020	.080	-4.4	4.60	-8	Abs.
040	.160	-5.4	3.20	-24	W. M.
060	.241	+27.0	4.80	+99	V. S.
080	.324	+42.4	6.40	+38	W. M.
002	.136	-4.0	2.7	-5	W.
004	.272	-5.8	5.4	-20	M.
210	.055	+2.4	.75	+24	W.
230	.125	+4.3	.75	+10	W.
250	.205	-24.9	4.0	-100	S
420	.112	-19.4	4.5	-125	V. S.
440	.180	-10.7	3.2	-48	M.
460	.255	+0.9	4.8	+4	V. W.
610	.125	-23.0	2.3	-124	V. S.
630	.170	+44.3	2.3	+75	M.
650	.235	+24.5	2.3	+113	V. S.
820	.175	+7.7	3.0	+36	M.
840	.225	-6.5	3.0	-30	W.
860	.290	+9.3	4.8	+34	M.
1010	.200	-9.6	3.9	+39	M.
402	.140	-9.0	2.7	-45	W. M.
202	.145	-31.9	2.7	-155	V. S.
302	.150	-17.6	2.7	-86	S.
402	.160	+0.4	2.7	+2	Abs.
502	.170	+23.4	2.7	+112	V. S.
602	.180	-3.0	2.7	-15	Abs.
702	.195	+48.2	2.7	+89	S.
802	.210	+4.4	2.7	+7	Abs.
902	.225	-20.5	2.7	-100	V. S.
104	.275	+45.6	5.4	+54	S.
204	.277	-4.3	5.4	-4	Abs.
304	.280	-7.0	5.4	-24	W. M.
404	.285	+20.5	5.4	+71	S.

Table IV. Continued.

hkl	$\sin \theta$	Calc. F	ξ	$\frac{F}{(\xi)^{\frac{1}{2}}}$	Obs. Int.
024	.105	+ 0.8	2.4	+ 4	W.
022	.160	0.0	3.2	0	Abs.
023	.220	- 26.7	4.4	- 402	V. S.
024	.285	- 8.3	5.7	- 28	M.
044	.175	- 3.9	3.5	- 16	V. W.
042	.210	0.0	4.2	0	V. W.
043	.260	+ 14.0	5.2	+ 50	S.

The observed intensities are related to the calculated amplitude contributions by the following approximate relation.

$$I \propto \left(\frac{F}{\xi^{\frac{1}{2}}} \right)^2$$

where in cylindrical coordinates ξ is the coordinate in the equatorial plane of the point (hkl) in the reciprocal lattice. The general agreement in Table IV between calculated values of $\frac{F}{\xi^{\frac{1}{2}}}$ and observed intensities is quite satisfactory, and allows one to accept immediately the proposed structure as correct. Although a few slight changes in the atomic coordinates would doubtless improve the general agreement, in view of the large number of parameters involved (30) it does not appear worth while to carry this work out.

VI. Discussion of the Enstatite Structure.

In the proposed structure each silicon is surrounded by four oxygens arranged approximately at the corners of a regular tetrahedron. In each tetrahedral group two oxygens are shared with neighboring groups, and the tetrahedra thus linked together by shared oxygen atoms form endless chains parallel to the " c " axis of the crystal; they lie side by side and are held together by the magnesium atoms. The crystal habit of enstatite with elongation along " c " and the cleavage and parting (240), (400) and (040) all in the zone [004] are reasonably explained in terms of the chain structure with chains parallel to " c ".

Of the two magnesium atoms in enstatite, Mg_1 corresponds directly to the Mg in diopside, while Mg_2 has very nearly the position of calcium in diopside. There has been a slight shift in the coordinates of Mg_2 and of the surrounding oxygens in that Ca in diopside was surrounded by 8 oxygens, while Mg_2 in enstatite is surrounded by 6 oxygens.

From the coordinates in Table III the inter-atomic distances are calculated as follows:

$$Si_1 \begin{cases} O_1 & 1.54 \text{ \AA} \\ O_2 & 1.54 \\ O_3 & 1.59 \\ O_3 & 1.59 \end{cases} \quad Si_2 \begin{cases} O_4 & 1.53 \text{ \AA} \\ O_5 & 1.60 \\ O_6 & 1.63 \\ O_6 & 1.59 \end{cases}$$

Average silicon-oxygen distance 1.58 \AA.

$$Mg_1 \begin{cases} O_1 & 2.29 \text{ \AA} \\ O_1 & 2.12 \\ O_2 & 2.10 \\ O_4 & 2.22 \\ O_4 & 2.10 \\ O_5 & 2.02 \end{cases} \quad Mg_2 \begin{cases} O_1 & 2.18 \text{ \AA} \\ O_2 & 2.08 \\ O_3 & 2.46 \\ O_4 & 2.28 \\ O_5 & 2.10 \\ O_6 & 2.34 \end{cases}$$

Average magnesium oxygen distance 2.19 \AA.

The Pauling rule of electrostatic valence bonds is sufficiently well obeyed. The total valence bonding to the various oxygens lies between 4.7 and 2.3.

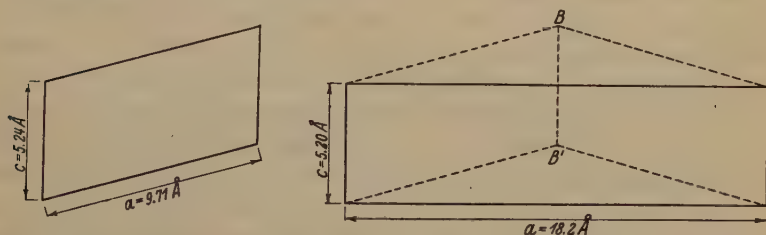


Fig. 5. Relation between the diopside and enstatite unit cells. The enstatite unit cell is practically two diopside cells connected along the section BB' through a glide plane of reflection. The section BB' corresponds to sections BB' in Figs. 3 a, 3 b.

In the papers on the structure of diopside and tremolite¹⁾ it was shown that the structure of the amphibole tremolite differed from that of the pyroxene diopside essentially in the fact that in the amphibole structure the silicon and oxygen atoms form a double chain, while in the pyroxenes a single chain is formed. The single and double chains appear to be the characteristic and distinguishing features of the pyroxene and amphibole groups. In the enstatite-hypersthene group we now find the single silicon-oxygen chain, and on this basis these orthorhombic minerals are definitely to be classed

1) loc. cit.

as true pyroxenes. The pyroxene group has both monoclinic and orthorhombic members, but both of these have the single silicon-oxygen chain as the distinguishing feature of the pyroxenes.

The relation between the monoclinic and orthorhombic members of the pyroxene group is shown schematically in Fig. 5. The orthorhombic unit cell is essentially two monoclinic cells joined on the "a" face through a glide plane of reflection.

The crystals used in this investigation were supplied by Professor C. Palache of Harvard University to whom we wish to express our thanks. The authors wish to express their thanks to Professor W. L. Bragg, E. R. S. for kindly making a critical examination of this paper.

Cambridge, Mass. U. S. A. May 40, 1930.

Received May 22th, 1930.

2. The Influence of RO_4'' and Related Ions on the Crystalline Form of Sodium Chlorate.

By

Harold E. Buckley, M.Sc.,

Lecturer in Crystallography. The Victoria University of Manchester.

(With 8 figures and 4 plates.)

I. Introduction.

In a previous paper, (1), the influence of a number of substances on the habit of alum crystals was considered, and among these was the effect of sodium chlorate, which, when added as an impurity to the solution, inhibited the growth of the (110) planes. It was largely owing to a chance observation connected with this experiment that the present work was undertaken.

A solution which had become rich in sodium chlorate was left on one side a few days and was found to have evaporated to dryness. Crystals of alum and sodium chlorate were found to have grown side by side and those of sodium chlorate exhibited quite unusual features. Instead of growing as simple cubes, with practically no trace of other faces, these crystals had assumed the habit of cubo-tetrahedra, in which the (111) planes were nearly as big as the cubes and small (110) planes were also present. It appeared evident that this was a good example of the very type of phenomenon which was being investigated in the case of alum.

A search of the references showed that this observation was in harmony with earlier observations of C. von Hauer (2), who showed that the effect of sodium sulphate on a crystallising solution of sodium chlorate was to cause the crystals of the latter substance to appear with large tetrahedral facets, and in stronger concentrations of the sulphate, the cubes disappeared altogether. This was also verified by experiments of H. von Foullon (3), E. Perucca (4), and probably H. Copaux (5), though the last-named has probably put a wrong construction on the effects he observed. No other observations on the effects of impurities on the habit of sodium chlorate crystals have come to the author's notice and for the good reason that the usual habit is very stable and seems to be insensitive to the addition of most types of impurity. The remarkable changes described in part III of this paper have all the more significance on this account.

II. Methods of growth and illustrations of the stable nature of the common habit of sodium chlorate.

The methods used in this paper have been described already in a previous paper (1), though only two of the methods described there

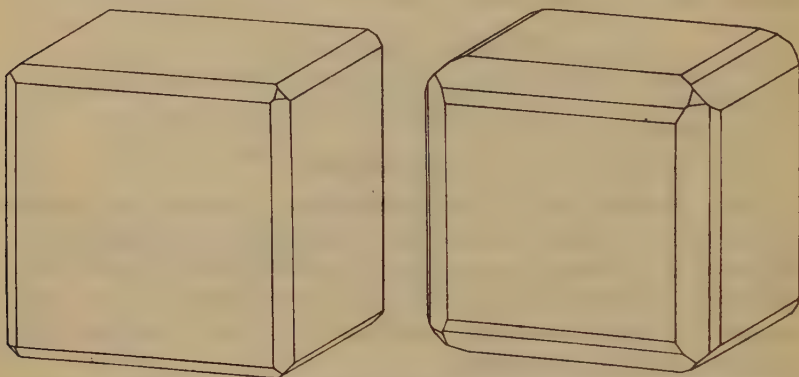


Fig. 1. Pure sodium chlorate, evap. slow. Fig. 2. Sodium chlorate with Methylene blue.



Plate 1. Pure sodium chlorate.

have been used at all extensively in the preparation of sodium chlorate crystals. These are (a), evaporation at ordinary room temperatures and (b), evaporation, thermostatically controlled, at a temperature slightly above normal, say at from 20 to 25° C.

The common habit of sodium chlorate is that of a cube, somewhat foreshortened along the "c" axis, with occasional development of {110}, {111}, (tetrahedral), and {210} planes. Crystals with excellently developed planes of these types may sometimes be obtained, but they are quite exceptional and the average habit is something like fig. 4, though even here a slight exaggeration of {110} is probable (see also plate I). The habit is variable to a small extent by varying the physical conditions of growth and this follows the customary rule of increased speed of deposition causing the major form, here {100} to assume even greater predominance.

By way of illustrating the very stable nature of the cube on sodium chlorate, the results of a number of (mainly unsuccessful) efforts to bring about a variation in habit may be mentioned. Two substances were found to occasion a slight change; methylene-blue caused an all-round increase in the minor forms, {110}, {111}, and {210}, (fig. 2); congo-red had a similar effect, though to a less extent. When stannous chloride is added to the solution, the crystals appear much more quickly and therefore in accordance with the rule, just mentioned, for quickly growing crystals, no trace of any planes besides {100} is ever found. The following substances, added as impurity to sodium chlorate solution were found to have no marked effect:

the alkalis	night blue	urea
Rochelle salt	Bismarck brown	ethyl alcohol
$KClO_3$	safranine	amyl alcohol
$Ba(ClO_3)_2$	indigo	
Na_2CO_3	naphthol yellow	

Many substances would cause the decomposition of sodium chlorate and these, including all the stronger acids, could not be tried. Nor could such substances as Na_2SO_3 , for in this case practically quantitative reduction of the chlorate to the chloride takes place while Na_2SO_4 appears in the solution.

III. The effect of RO_4^- and related ions on the habit of sodium chlorate.

The original observation which led to the present investigation was on the effect of alum on the habit of sodium chlorate, and this, coupled with von Hauer's earlier observation on the effect of sodium sulphate suggested that the common factor, the SO_4^{--} ion, was probably the disturbing influence. The following substances, all possessing the SO_4^{--} ion, were tried.

Potash-alum,	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Sodium-alum,	$NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Aluminium sulphate,	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 27H_2O$
Sodium sulphate,	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Potassium sulphate,	K_2SO_4

Experiments showed that the concentration of the $SO_4^{''}$ ion was indeed the determining factor. In the tests with aluminium sulphate, the

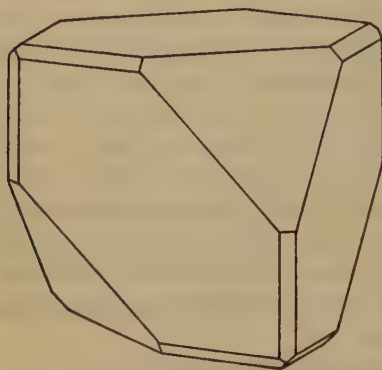


Fig. 3. Sodium chlorate with dilute sulphate.

original concentration of this substance was not high and the first crystals of sodium chlorate to be deposited were cubic in appearance but good sized tetrahedral facets were also present (fig. 3). A second crop, appearing on the next day, showed an increase in the size of the tetrahedron (fig. 4), and a third crop showed a reversal in habit, the tetrahedron now predominating (fig. 5). No trace of the opposite tetrahedron, $\bar{4}\bar{4}4$, was found in the experiments, though it was frequently met with on crystals grown

with sodium sulphate (fig. 6). In addition to showing that the effect of the $SO_4^{''}$ ion increases as its concentration increases, the above experiment indicates that as crystals are deposited, the solution gets stronger and stronger in impurity and therefore that the concentration of im-

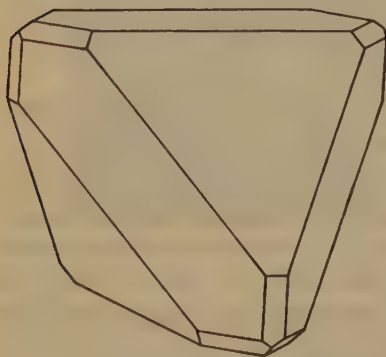


Fig. 4. Sodium chlorate with stronger sulphate concentration.

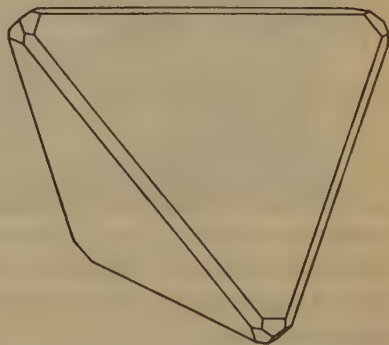


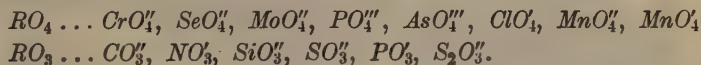
Fig. 5. Sodium chlorate with concentrated sulphate.

purity in the crystals is less than in the mother-liquor. An interesting question which next arises is whether the tetrahedron can so develop as entirely to push out the cube, and if so, at what concentration of ions. For when the cube just disappears, the relative rates of growth along the two normals, (100) and (111) must be as $\sqrt{3}:4$. The exact amount of impurity needed to make any desired concentration of ions can be calculated from the molecular weights of sodium chlorate and the impurity, care being taken to see that the correct amount of water of crystallisation, in the crystals of impurity, is allowed for. In this way solutions of sodium chlorate with sodium sulphate were prepared in which the following relative concentrations of ions occurred.

$$\frac{\text{Concentration of } ClO_3}{\text{Concentration of } SO_4''} = \frac{40}{3}; \frac{7}{4}; \frac{5}{4}.$$

Now since the concentration of impurity increases when crystals are deposited, it is difficult to decide what is the exact concentration of ClO_3 to SO_4'' . The results given in this paper therefore are concerned only with the first crop of crystals, so that the concentration of impurity originally put into the solution will have suffered very little alteration. In the case of sodium sulphate, it was found that the cube was just eliminated when there was present in solution one SO_4'' ion to every seven ions of ClO_3 .

Further investigations show that the reversal of habit in sodium chlorate crystals from cube to tetrahedron is also possible when other ions, of a similar nature to the SO_4'' ion, are employed as impurity. The following ions are all of a similar nature to the SO_4'' ions in that they may be regarded as possessing an equilateral triangle of three oxygen atoms at their base, bound to a central nucleus, either in or out of the plane of the three oxygens.



The PO_3 ions change to PO_4''' on standing while the SO_3'' ions are changed to SO_4'' by the action of the sodium chlorate, so that neither of these can furnish any results of value. When studying the effect of these ions, care was taken always to use the sodium salt so that no additional complications, in the shape of say K^+ or other metallic ions, arose. Further, the solubility of the sodium salts is generally much higher than that of the corresponding potassium salts and so the effect of much greater concentrations of ions of impurity can be observed.

By way of completion of this work, the effect of some ions, which, while not belonging to either of the above types, may yet possess the

same unique feature, viz the equilateral triangle of oxygen atoms, has also been studied and it will be seen that one or two of the results recorded are of a remarkable kind. Among ions of this kind are:

$S_2O_6^{''}$ (the dithionate ion)

$Cr_2O_7^{''}$ (the dichromate ion)

$S_3O_6^{''}$ (the trithionate ion)

$S_4O_6^{''}$ (the tetrathionate ion)

and the ion occurring in a partially neutralised solution of boric acid; also in a borax solution; this may be $B_2O_4^{''}$ or $B_4O_7^{''}$.

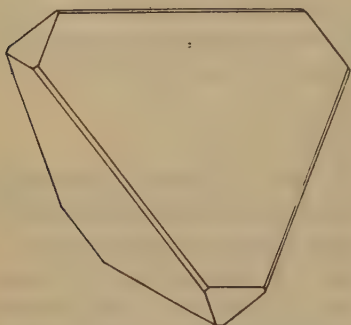


Fig. 6. Sodium chlorate; cube about to disappear, e.g. with strong chromate.

The effect of sodium chromate (Na_2CrO_4).

If dilute concentrations of this impurity are used the effect on the sodium chlorate crystals may easily escape detection, but when a solution was made up containing 24.3 gms. of sodium chlorate and 16.35 gms. of anhydrous sodium chromate, and therefore containing one ion of $CrO_4^{''}$ to every two of ClO_3 , the habit was seen to be reversed and the

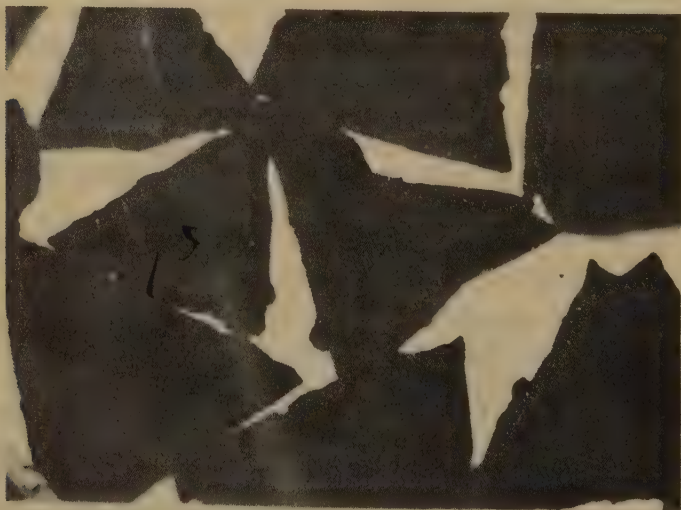


Plate II. Sodium chlorate with sodium chromate.

cube planes were of quite secondary importance (fig. 6, also plate II). When the concentration of CrO_4'' was increased until there were as many ions of CrO_4'' as of ClO_3 , it was observed that the cube faces had just disappeared. This concentration of CrO_4'' ions therefore is needed to do the same work as the more dilute concentration (one SO_4'' to seven ClO_3) of sulphate ions previously discussed.

The effect of sodium selenate (Na_2SeO_4).

Once more it was not possible to trace any effect as long as dilute solutions of impurity were used, but at higher concentrations of SeO_4'' the tetrahedron developed considerably. Complete obliteration of the cube was not found possible, however in this case because the solubility of sodium selenate was insufficient to provide a strength of impurity great enough to achieve this, but at the saturation point for sodium selenate the crystals of sodium chlorate which were deposited, along with the crystals of sodium selenate, were about equally developed with respect to cube and tetrahedron. Now this concentration represents about one SeO_4'' in solution for every two ClO_3 ions, and a comparison of this and other results seems to indicate that the power of the SeO_4'' ion to modify the habit of sodium chlorate crystals is slightly less than that possessed by the ClO_4' ion (next paragraph), and that if a concentration of SeO_4'' ions such that there were three SeO_4'' for every single ClO_3 ion in solution were possible, then we might expect the cube to disappear.

The effect of sodium perchlorate ($NaClO_4 \cdot H_2O$).

When this substance is used as impurity, a strong solution is needed to produce any observable effect. A solution, allowed to crystallise, in which equal concentrations of ClO_3 and ClO_4' ions are present will yield tetrahedra of a very perfect type, combined with much smaller cube and dodecahedron faces, if the process is slow and thermostatically controlled. If the crystals are grown rapidly, as for example by cooling from 50 or 60° C. to room temperatures, they are much more irregular. Both these types are shown, photographed together in plate III. A concentration of 2 ClO_4' to every ClO_3 is required before the cube is completely eliminated, the extreme solubility of sodium perchlorate in water allowing this to be reached. In view of the above results it is interesting to note the conclusions reached by H. Copaux (5), who crystallised sodium chlorate with sodium sulphate and with sodium perchlorate, obtaining, on cooling from 50° C. to room temperatures, dendrites and three ray stars instead of cubes. The angles measured by

him were all such as would be expected from a cubic crystal, viz 45° and 60° . He suggests however that the crystals are a new kind of sodium chlorate which he calls " γ " sodium chlorate. Thus: «Les cristaux cubiques du chlorate de soude doivent leur pouvoir rotatoire aux macles particulières d'une forme orthorhombic, quasi-cubic et peu biréfringente». As an iso-



Plate III. Sodium chlorate with sodium perchlorate, showing contrast between crystals grown rapidly and slowly.



Plate IV. Sodium chlorate; change in habit with progressive increase in impurity.

lated experiment, it is perhaps not unjustifiable to arrive at this conclusion, viz that the common cubic form of sodium chlorate is derived by twinning from some less symmetrical form and owes its optical activity to this, but the large range of similar results recorded in this paper leaves no room for doubt that the so-called " γ " form of sodium chlorate is really a tetrahedral example of the cubic form.

The fact that the transition from the simple cubic form to the simple tetrahedral form is continuous, passing through a whole range of intermediate stages such as are shown in plate IV, is also against the assumption that the tetrahedra are other than cubic.

The following ions were on trial found to have no appreciable effect in modifying the habit of sodium chlorate:

The MoO_4'' ion obtained from sodium molybdate.

The MnO_4'' ion obtained from sodium manganate.

The MnO_4' ion obtained from sodium permanganate.

The PO_4''' ion obtained from sodium dihydrogen phosphate

„ „ „ „ „ disodium hydrogen phosphate

„ „ „ „ „ trisodium phosphate.

The AsO_4'' ion obtained from disodium hydrogen arsenate.

In addition to the above, some ions of the type RO_3 were investigated and in a single instance, that of the NO_3 ion, a slight effect was noticed, but this was much less than that of any other ion for which positive results have been recorded. Even when the solution was saturated with respect to sodium nitrate so that there was present in the original solution more than one NO_3 ion for every ClO_3 ion, the result was only a moderate increase in the size of the 111 planes (fig. 8).

No effect of any sort was observed with either CO_3'' , from sodium carbonate or SiO_3'' from sodium silicate.

The effect of sodium thiosulphate ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$).

There is a very pronounced effect when the S_2O_3'' ion is added to a solution from which sodium chlorate crystals are due to deposit. A concentration of only one ion of S_2O_3'' to every twenty ions of ClO_3

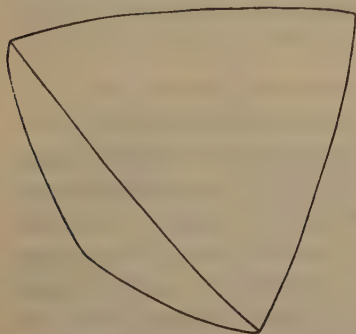


Fig. 7. Sodium chlorate; higher concentration of impurity, after cube has disappeared.

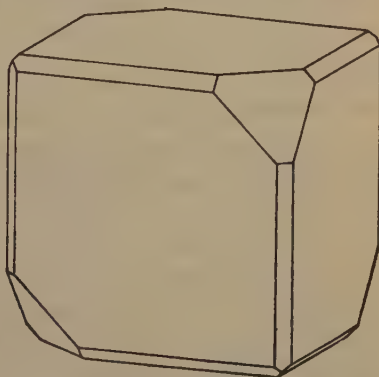


Fig. 8. Sodium chlorate with sodium nitrate.

is sufficient to cause all crystals to assume simple tetrahedral habit (fig. 7). The tetrahedra often appear, as in the figure, a little rounded and distorted, but there cannot be any doubt as to their being true crystals of sodium chlorate, for by simply varying the strength of the impurity every stage in the habit reversal can be obtained, from simple cubes, cubes with small tetrahedra, cubes with large tetrahedra and ultimately simple tetrahedra without trace of cube faces.

The effect of a borate ion (B_4O_7'').

When boric acid is used as impurity, no effect whatever is to be observed on the habit of the sodium chlorate crystals, nor is there any effect if the boric acid be neutralised, in which case the impurity in solution is sodium metaborate, $NaBO_2$. If, however, one half of the quantity of $NaOH$ needed to form sodium metaborate is added to the solution containing sodium chlorate with boric acid, an effect which is powerful in the extreme will be observed. In order to account for this, it was at first thought that an ion of similar type to all the previously considered ones, viz B_2O_4' was responsible, but it is probable that the ion is the same as is obtained by dissolving borax in water, for it was subsequently found that quantities of the half-neutralised boric acid and of borax, when equivalent in boron, had precisely the same effect, on the habit of sodium chlorate crystals.

Without any further evidence, one might be guided by the analogy between these effects to the conclusion that the ion in both these borate impurities is B_2O_4' , but later work, particularly upon the effect of the dithionate ion, shows that it is more likely to be B_4O_7'' .

Assume, therefore that we are dealing with the effect of a pyroborate ion, B_4O_7'' , and the powerful nature of its action is shown by the fact that if only one B_4O_7'' ion is present for every sixty ions of ClO_3 the cube is entirely eliminated and nothing remains but one kind of tetrahedron, say {111}.

The effect of sodium dichromate ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$).

A preliminary experiment, using this substance as impurity, in which there were 59.6 gms. of dichromate to 24.3 gms. of sodium chlorate, i.e. in which there was one Cr_2O_7'' ion for every ClO_3 ion in the original solution, led to the formation of tetrahedra without any cube faces present. The $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ used was taken from a sample supplied by Merck. In three later experiments, in which a commercial quality of the latter salt was used, the resulting crystals were all cubes with small tetrahedral truncations. Two subsequent repetitions of the ex-

periment, using once more a pure sample of $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, were exactly like the first of the series in that tetrahedra were again produced. It seems evident therefore that the $Cr_2O_7^{2-}$ ion has a definite effect, in the formation of tetrahedra instead of cubes, but that there is some difference between the pure and the crude salt. However, it has been found that this difference is in the absolute dichromate content of the two sorts. The behaviour of the dichromate ion in its effect on the habit of sodium chlorate is remarkable in that, although there is no appreciable effect at a concentration of 2 ions of ClO_3^- to 1 ion of $Cr_2O_7^{2-}$, an effect becomes apparent at a concentration a little short of 1 ion of $Cr_2O_7^{2-}$ to 1 ion of ClO_3^- and increases with unaccustomed rapidity as the $Cr_2O_7^{2-}$ ion-strength grows, so that at a relative concentration of 1 ion of ClO_3^- to rather more than 1 ion of $Cr_2O_7^{2-}$ the cube planes are just vanishing. When, in the commercial salt, the real concentration of $Cr_2O_7^{2-}$ ions is somewhat less than that estimated by weighing, the effect falls within the region of the unnoticeable. There may also be impurities present in the crude salt, tending to inhibit the adsorption of ions on the 111 planes of sodium chlorate, but the first explanation appears sufficient to account for the variation of results in this, the only instance.

The effect of some polythionates.

Sodium tetrathionate is difficult to handle, since it decomposes on warming ($Na_2S_4O_6 = Na_2SO_4 + SO_2 + 2S$). Crystals which were successfully grown showed no unusual departures in habit, however.

Sodium trithionate appears to have a definite result, but on investigation, this proves to be due to the decomposition of the trithionate molecules, with the formation of sulphate. Since the solution gives positive tests for chloride, sulphate and acid, and ClO_2 is continuously given off, the decomposition probably follows the equation: $Na_2S_3O_6 + 3NaClO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + 2NaHSO_4 + NaCl + 2ClO_2$.

It will be seen then that if the trithionate were quantitatively decomposed, each $S_3O_6^{2-}$ ion would furnish three SO_4^{2-} ions and the results show that this is nearly the case. There is, in all probability, an appreciable amount of undecomposed trithionate in the solution and while it is not possible to state that the $S_3O_6^{2-}$ ion has no effect, since any such effect, if small, would be masked by the superior effect of the SO_4^{2-} ions, it is worthy of recording that there is certainly no such influence as is shown by the dithionate, now to be considered.

Sodium dithionate, $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$, has by far the most powerful effect of all the added impurities studied, not even excluding the $B_4O_7^{2-}$

ions previously discussed. The salt of dithionic acid most usually met with is barium dithionate, $BaS_2O_6 \cdot 4H_2O$, which is obtainable in good clear crystals belonging to the monoclinic system. A quantity of this salt was dissolved in water and pure sodium sulphate added until all the barium was precipitated as barium sulphate. On concentrating the filtrate and allowing to crystallise, sodium dithionate, with two molecules of water, $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ was obtained, and was dried and stored for the present experiments. A very dilute concentration of the dithionate ion is sufficient to produce simple tetrahedra without trace of cube facets. This was found actually to occur when there were present in the original solution, at the same time, 1000 ions of ClO_3 to every $S_2O_6^{--}$ ion.

The results for all the different ions experimented upon in the previous pages are given together, for the sake of clearness, below.

Concentration of ions needed to occasion the growth of
simple tetrahedra of sodium chlorate crystals.

ions of ClO_3	ions of added impurity	remarks
	MnO_4'' (manganate)	} no effect observed
	MnO_4' (permanganate)	
	PO_4''' (phosphate)	
	AsO_4''' (arsenate)	
	MoO_4'' (molybdate)	
	$S_4O_6^{--}$ (tetrathionate)	
	NO_3 (nitrate)	effect insufficient to reverse habit of $NaClO_3$.
1 to 3 of	SeO_4'' (selenate)	} habit reversed
1 to 2 of	ClO_4 (perchlorate)	
1 to 1 of	CrO_4'' (chromate)	
1 to > 1 of	Cr_2O_7'' (dichromate)	
7 to 1 of	SO_4'' (sulphate)	
20 to 1 of	S_2O_3'' (thiosulphate)	
60 to 1 of	B_4O_7'' (pyroborate)	
1000 to 1 of	$S_2O_6^{--}$ (dithionate)	

In one case, that of the trithionate ion, there was an effect observed but this was traced to the sulphate ion which was formed by the decomposition of the $S_3O_6^{--}$ ion.

Discussion of Results.

The tetrahedron planes of sodium chlorate possess 3-fold axes passing normally through them. As there are ClO_3 groups arranged in the structure in some manner compatible with cubic symmetry, these will

of necessity be situated in the tetrahedron planes. Every such plane will therefore contain groups of three oxygen atoms arranged on an equilateral triangle, and bound together by a chlorine atom placed on the trigonal axis which passes normally through the triangle. X-ray analysis tells us a little more than this. By it, we know that the Cl atom lies out of the plane of the three oxygen atoms associated with it, and that these three oxygen atoms are so big as to touch each other. Further, in the ClO_3 ion and in many other ions, they appear to have a very strong influence in the arranging of the crystal structure. There would seem to be one thing in common between all the different ions investigated in the present paper, and that is the three oxygen atoms, arranged on an equilateral triangle, situated at the base. Hence it is not unreasonable to attribute the modifying action on the 444 planes of sodium chlorate to some power of attachment possessed by these ions through their oxygen triangles. For it is a power possessed only by ions of this nature. Further, in one case investigated by the author, the ClO_3 ion in solution appears able to replace certain ions of the crystal surface, (and so to modify the resulting habit), of potassium sulphate. Thus in presence of $KClO_3$ the 004 planes of potassium sulphate, which contain SO_4' ions arranged in practically trigonal manner, are so much enhanced as to become the most important on the crystal, whereas on the pure crystals they are more often absent than not. [Details of this effect are not yet published.]

The presence of an ion of such a nature as, for instance B_4O_7' on the 444 surface, instead of the ClO_3 ion, will occasion considerable disturbance and require an effort, so to speak, before it is built round and normal deposition of the pure crystal material can be resumed. The growth of the tetrahedron planes at the expense of the cube planes is an outward manifestation of this effort. A glance at the results given in this paper will show that ions of different kinds have widely differing powers to achieve this result, there being over a two thousandfold difference in this respect between SeO_4' and S_2O_8'' . For the sake of simplicity, the retarding of growth due to the adsorbing of foreign ions can be considered as depending upon two factors. First, there is the ease with which an ion can approach and adhere to the crystal surface, and secondly there is the extent of the disturbance produced by such an ion when the crystal is adjusting itself to the altered surface conditions. Dealing with the second effect first, one may say that the ions which extend far out beyond the crystal surface will occasion much more disturbance on that account alone. The ions which are easily adsorbed on to the surface should also have a more powerful influence than

others. The SO_4'' , CrO_4' and SeO_4' ions are usually considered to be regular tetrahedra in shape and thus should possess four equilateral triangles of oxygen atoms. It will be seen that the ions $S_2O_3'' \cdot B_4O_7''$ and S_2O_6'' , which cannot possess more than one trigonal axis, have a much more powerful effect than the former, whence one is inclined to suspect that, in regard to their adhering power on the crystal surface, there is no preference for the ions which have four equilateral triangles over the others with one only. To test this question further, two crystallisations, one of sodium chlorate with sodium sulphate and the other of sodium chlorate with sodium thiosulphate, in each case with 20 ions of ClO_3' to 1 ion of the impurity, were undertaken. The effect, at this concentration, is for the cube to be just on the point of vanishing where S_2O_3'' is the foreign ion, while with SO_4' the 111 and 400 are about equally developed.

Analysis of the first crop of crystals in both cases was made and it was found that there had been built into the crystals 644 ions of ClO_3' for every S_2O_3'' ion, in the one case and 647 ions of ClO_3' for every SO_4' ion in the other. There does not appear to be any superior power of adhesion to the crystal face possessed by the SO_4' over the S_2O_3'' . The original assumption of regular tetrahedrism in these RO_4' ions was made, in a most guarded manner, by Bradley in his work upon $LiKSO_4$ (6). He said that if there was any departure from this symmetry on the part of a single oxygen atom it could only be to a small extent, so that its effect made no undue disturbance in the character of the X-ray reflections obtained. Subsequent X-ray investigations on other sulphates have been carried out using this same simplifying assumption (7), (8), (9), (10), and while it is unlikely that there is much departure from the symmetry of a regular tetrahedron by these ions, the present work seems to indicate at least a slight change, so that SO_4' , CrO_4' etc., only possess a single true trigonal axis. Hence they have no advantage, as regards ease of adsorption, over the more complicated ions.

As the analysis quoted above shows that there is no preferential adsorption of SO_4'' over S_2O_3'' , at any rate at the given concentration, the wide difference between different ions in the power of affecting a growing 111 plane of sodium chlorate would seem to rest in the configuration of the remainder of the ion, seated upon the oxygen triangle, and jutting out from the growing surface. It is a surprising fact that this power varies, in the case of SeO_4' and S_2O_6'' some three thousand-fold. Again, other ions, chemically or physically similar to many of the ions successfully employed in this paper, such as MoO_4' ,

MnO_4' , PO_4'' and AsO_4'' have no effect in any concentration. A further point of interest will be brought out if the behaviour of, say, the S_2O_3'' ion is compared with that of Cr_2O_7'' . The S_2O_3'' ion, at a concentration of 1 to every 20 ions of ClO_3 or thereabouts, will just cause the non-appearance of the cube. There is still an appreciable increase in the size of the 111 planes in a concentration of 1 S_2O_3'' to 100 ClO_3 , and it is only at a concentration of over 150 ClO_3 to 1 S_2O_3'' that the effect is difficult to observe. In other words, if the critical concentration at which the cube just ceases to show on the crystals is noted, the effect does not entirely vanish until a concentration of less than one seventh this value is reached. Now with Cr_2O_7'' , the critical value is in the region of 1 ion of Cr_2O_7'' to 1 ion of ClO_3 and the effect is vanishing when a concentration of 1 Cr_2O_7'' to two ClO_3 is reached. There is thus only a range in the latter case of from one ion (critical value) to one half this concentration. Although it is difficult to describe this particular effect in a manner suitable for analytical treatment, other methods of measurement will undoubtedly succeed in establishing it on a sound basis.

In addition to the results just enumerated, the SO_4' and B_4O_7'' ions show signs of behaving like the S_2O_3 ion, while the ClO_4 and CrO_4' ions are similar in approaching the Cr_2O_7'' mode.

It is perhaps well to conclude with a consideration of the significance of the results of the above analyses, as applied to an ion which exhibits the power of interference with the 111 planes to a remarkable degree. When there was an original concentration in the solution, before crystallisation, of one ion of impurity (SO_4' or S_2O_3'') to 20 ClO_3 , there was a wholesale rejection of these ions of impurity as the crystal built itself up, so that finally only one thirtieth of the total, (e.g. 1 SO_4' to 600 ClO_3) managed to stick to the growing surface and get enclosed. While it is possible that the S_2O_6'' ions will not behave exactly like SO_4' or S_2O_3'' ions, this "rejection value", viz. one thirtieth, may be used to calculate the density of the S_2O_6'' ions in the tetrahedra of sodium chlorate produced by their influence. Starting with the critical concentration of S_2O_6'' ions which cannot be much greater than one ion of S_2O_6'' for every 1000 ions of ClO_3 , we are left with the probability of there being about 30,000 ions of ClO_3 , to each S_2O_6'' . There will then be only one S_2O_6'' ion, in any straight line, for every 170 ions of ClO_3 . Yet these solitary ions, so sparsely strewn about the 111 planes of sodium chlorate are able to influence the growing crystal sufficiently to suppress the ordinarily dominant cube planes and cause the tetrahedral habit to be assumed.

Summary.

1. Sodium Chlorate grows normally as cubes, with rare appearances of 110, 210 and 111 and experiments using a wide range of impurities show that this habit is more than normally unresponsive to modification.

2. Many ionisable substances have the effect of causing the 111 planes to appear and grow at the expense of the cube. These are all of the type RO_4 or are related to this type.

3. There is a certain "critical" ionic concentration, C — (impurity): $C-ClO_3$ at which the cube faces just disappear. This takes place at the following concentrations:

3 SeO_4'' ions to	4 ClO_3 ion
2 ClO_4 " "	4 ClO_3 "
> 1 Cr_2O_7'' ion " "	4 ClO_3 "
1 CrO_4'' " "	4 ClO_3 "
1 SO_4'' " "	7 ClO_3 ions
1 S_2O_3'' " "	20 ClO_3 "
1 B_4O_7'' " "	60 ClO_3 "
1 S_2O_6'' " "	1000 ClO_3 "

4. MoO_4'' , MnO_4'' , PO_4''' and AsO_4''' have no action, nor have CO_3'' , SiO_3'' .

5. It is considered that the effect is due to the ions adhering to the surface by means of their O_3 triangles in place of ClO_3 ions, the configuration of the remainder of the ions causing the variation in disturbance.

6. Two sets of crystals, grown from solutions containing 1 ion S_2O_3'' to 20 ClO_3 and 1 ion SO_4'' to 20 ClO_3 respectively, were analysed and the ions of impurity were found to have been included to the same extent. Analysis showed about 1 ion to 600 ClO_3 in each case.

7. In the case of S_2O_3 ions, there is a "critical" concentration of 1 S_2O_3'' to 20 ClO_3 , and effects on the crystals may be observed down to concentrations of S_2O_3'' which are less than one seventh this critical value. With Cr_2O_7'' , however, the range of observable effects is extremely limited, for at a concentration of one half the "critical" value, all traces of effects cease to be observed.

The author desires to express his thanks to Sir Henry A. Miers for useful criticism and advice; also to Mr. Edwards of the University Chemistry Department for help in procuring many of the salts used in these experiments.

The Crystallography Department,
The Victoria University of Manchester.
22nd May, 1930.

Received 26th May 1930.

References.

1. H. E. Buckley, Z. Krist. **73**, 443. 1930.
 2. C. von Hauer, Verh. geol. Reichsanst. Wien **1877**, 58.
 3. H. von Foullon, Verh. geol. Reichsanst. Wien **1881**, 436.
 4. E. Perucca, N. Cim. **3**, 48, 444. 1919.
 5. H. Copaux, C. r. **144**, 508. 1907.
 6. A. J. Bradley, Phil. Mag. **49**, 4225. 1925.
 7. James and Wood, Pr. Roy. Soc. (A) **1925**, 409.
 8. Dickson and Binks, Phil. Mag. **11**, 444. 1927.
 9. Taylor and Boyer, Mem. Proc. Manch. Lit. and Phil. Soc. **72**, 425. 1928.
 10. J. M. Cork, Phil. Mag. **4**, 689. 1927.
-

3. Einfache Schiebungen an einigen künstlichen Kristallen.

Von

O. Mügge in Göttingen.

(Mit 3 Textfiguren.)

1. Natriumplatincyānür	S. 32
2. Saures kohleensaures Kalium	S. 38
3. Ameisensaures Mangan	S. 39

1. Natriumplatincyānür $Na_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$.

Baumhauer¹⁾ hat gezeigt, daß diese Kristalle entgegen älteren Angaben von Grailich, nach denen sie monoklin sein sollten, triklin sind, allerdings mit erheblicher Annäherung an monoklin, wie aus dem von ihm zugrunde gelegten Achsenverhältnis hervorgeht:

$$a : b : c = 1,7010 : 1 : 0,8092$$

$$\alpha = 94^\circ 56\frac{3}{4}', \quad \beta = 92^\circ 18', \quad \gamma = 89^\circ \frac{1}{2}'.$$

Nach den Winkeln der Hauptformen sind die Kristalle zugleich pseudo-hexagonal:

$$100 : 110 = 60^\circ 11\frac{3}{4}'$$

$$100 : 1\bar{1}0 = 59^\circ 3'$$

$$110 : \bar{1}10 = 60^\circ 45\frac{1}{4}'.$$

Dasselbe gilt vom Habitus der meist durch (100), (110) und (1 $\bar{1}$ 0) bestimmt wird und von der Zwillingsbildung. Baumhauer beobachtete Zwillinge nach zwei Gesetzen:

1. Zwillingsachse [004]

2. Zwillingsfläche (110).

Baumhauer beobachtete auch, daß Zwillingslamellen nach [004] sehr leicht durch Druck entstehen und bei nachlassendem Druck wieder verschwinden, er scheint aber das Schema der Verschiebung nicht bestimmt zu haben. Dieser Umstand wurde Veranlassung diese Kristalle nochmals einer Untersuchung zu unterwerfen.

Als Material dienten von Dr. H. König & Co in Leipzig-Plagwitz übersandte Kristalle. Die Messungen ergaben eine so gute Übereinstimmung

¹⁾ Baumhauer, Z. Krist. 49, 413, 1944.

mit denen von Baumhauer, daß dessen Fundamentalwinkel übernommen werden konnten. Das daraus abgeleitete Achsenverhältnis weicht allerdings ein wenig von seinen Werten ab, nämlich:

$$a : b : c = 1,7108 : 1 : 0,8439$$

$$\alpha = 94^{\circ} 57' \quad \beta = 92^{\circ} 17' \quad \gamma = 89^{\circ} 13\frac{1}{2}'$$

$$A = 94 \ 55 \quad B = 92 \ 13\frac{1}{2} \quad C = 89 \ 25.$$

Beobachtet wurden folgende Formen:

(100), (010), (004), (110), ($\overline{1}\overline{1}0$), (101), ($\overline{1}0\overline{1}$), (204), ($\overline{2}0\overline{4}$), ($\overline{1}\overline{1}1$), ($\overline{1}\overline{1}\overline{1}$)

$a \quad b \quad c \quad m \quad \mu \quad r \quad \rho \quad s \quad \sigma \quad t \quad \tau$

	gemessen	berechnet
100 : 004 =	*87° 46 $\frac{1}{2}$ '	—
100 : 110 =	*60 11 $\frac{3}{4}$	—
100 : $\overline{1}\overline{1}0$ =	*59 3	—
100 : 010 =	89 11 $\frac{1}{2}$	89° 25'
100 : 204 =	45 24	45 25 $\frac{1}{2}$
100 : 101 =	62 52	62 50
100 : $\overline{1}0\overline{1}$ =	47 41	47 41
100 : $\overline{1}0\overline{1}$ =	*66 28	—
010 : 110 =	30 40 $\frac{1}{2}$	30° 23'
004 : 110 =	84 35	84 36
004 : $\overline{1}\overline{1}0$ =	93 7	93 5 $\frac{1}{2}$
00 $\overline{1}$: $\overline{1}\overline{1}\overline{2}$ =	25 24	26 4
110 : $\overline{1}\overline{1}0$ =	60 45	60 45
$\overline{1}\overline{1}0$: $\overline{1}\overline{1}0$ =	*105 51	—
$\overline{1}\overline{1}0$: $\overline{1}\overline{1}1$ =	48 34	48° 29 $\frac{1}{2}$ '
$\overline{1}\overline{1}0$: $\overline{1}\overline{1}\overline{1}$ =	44 59	45 12.

Da die Orientierung an den Kristallen durch die Beachtung auch der ebenen Winkel erleichtert wird, mögen auch von diesen einige (berechnete) aufgeführt werden:

$$[004] : [\overline{1}\overline{1}0] = 89^{\circ} 28\frac{1}{2}'$$

$$[004] : [110] = 94 \ 28$$

$$[010] : [\overline{1}\overline{1}0] = 60 \ 16$$

$$[010] : [110] = 58 \ 50$$

$$[100] : [\overline{1}\overline{1}0] = 30 \ 30$$

$$[100] : [110] = 30 \ 23\frac{1}{2}.$$

Die Kristalle sind zum Teil lang-, zum Teil kurz-säulenförmig nach [004]; (110), ($\overline{1}\overline{1}0$) und (100) meist gleich groß ausgebildet und ohne Messung nicht voneinander zu unterscheiden; (010) ist seltener und kleiner, die

damit pseudohexagonalen (430) und (4 $\bar{3}$ 0) wurden nicht beobachtet. Endflächen meist klein, vielfach undeutlich, (201), (101), (20 $\bar{1}$) und (10 $\bar{1}$) anscheinend größer und häufiger als (1 $\bar{1}$ 1), (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$) usw.

Zwillinge nach (110) sind nicht selten; Entwicklung meist symmetrisch nach (110), lang-säulenförmig, gemessen wurde:

	gemessen	berechnet
$1\bar{1}0 : 1\bar{1}0 =$	$58^{\circ} 30'$	$58^{\circ} 29\frac{1}{2}'$
$100 : 100 =$	$59\ 35\frac{1}{2}$	$59\ 36\frac{1}{2}$

Lamellare Ausbildung wurde nicht beobachtet, ebenso wenig Zwillinge nach (1 $\bar{1}$ 0) und (100).

Zwillingsbildung nach [001] erschwert die Untersuchung der Kristalle erheblich. Meist ist sie lamellar; die Lamellen stets eingelagert nach jener irrationalen Fläche ($hk0$) die durch die Schnittkante der zu [001] senkrechten (irrationalen) Zwillingfläche Z mit der von Baumhauer als (004) gewählten Fläche geht. Für diese, im folgenden mit K_1 bezeichneten Fläche (nach der zuweilen Absonderung eintritt, berechnet sich ¹⁾)

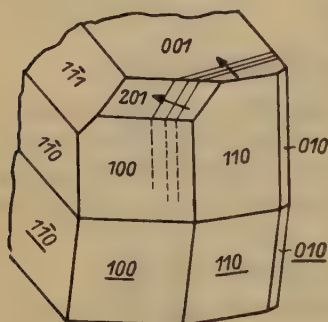


Fig. 4. Natriumplatincyanür. Zwilling nach (001) mit feinen Lamellen nach [001]. Die Pfeile bezeichnen das Einfallen der Lamellen nach unten, wenn die Fläche auf der sie austreten horizontal mit der Außenseite nach oben liegt.

$$K_1 : 110 = 5^{\circ} 32'$$

$$K_1 : 100 = 65\ 44.$$

Für den Winkel der Spur von K_1 in (004) zur Kante [1 $\bar{1}$ 0], der für die Orientierung an den Kristallen ebenfalls bequem ist, findet man $5^{\circ} 34'$ (gemessen wurde $5-6^{\circ}$, vgl. Fig. 4).

Gemessen wurde an gewachsenen Zwillingsteilen nach [001]:

	gemessen	berechnet
$001 : 001 =$	$40^{\circ} 6'$	$40^{\circ} 54'$
$100 : 201 =$	$45\ 24$	$45\ 25\frac{1}{2}$

Außerdem ließ sich an allen solchen Zwillingen feststellen, daß alle Flächen der Zone der Zwillingssachse parallel und die (hkl) und ($\bar{h}k\bar{l}$) nicht in einer Zone mit (110) lagen; ferner, daß die Lamellen, wo sie

¹⁾ Auch Baumhauer hat diese Zusammensetzungsfläche »berechnet« indem er wohl stillschweigend annahm, daß der Fläche (004) hier dieselbe Bedeutung zukomme, wie der Fläche (040) für den sogenannten rhombischen Schnitt der Periklinzwillinge (vgl. O. Mügge, Forsch. d. Min. 1, 46, 1941).

auf den Endflächen ($h0l$) und (hhl) austreten, von solchen Flächen begrenzt waren, als ob sie durch einfache Schiebung mit $\sigma_1 = [001]$ und $K_2 = (001)$ entstanden wären.

Wegen dieser Beziehung der Fläche (001) zu den Zwillingen nach [001] wurde auch nach Zwillingen nach (001) gesucht und solche auch gefunden. Sie sind bemerkenswerterweise kurz-säulenförmig nach [001] oder gar taflig nach (001), das zugleich Zusammensetzungsfläche ist; lamellare Ausbildung ist selten. Gemessen wurde an Zwillingen nach (001):

	gemessen	berechnet
$100 : 100 =$	$4^\circ 28'$	$4^\circ 27'$
$100 : \overline{101} =$	$64 \ 58\frac{1}{2}$	$62 \ 0$
$100 : \overline{201} =$	$43 \ 45\frac{1}{2}$	$43 \ 44$
$\overline{100} : 101 =$	$66 \ 29$	$66 \ 47$
$\overline{100} : \overline{201} =$	$49 \ 52\frac{1}{2}$	$49 \ 52\frac{1}{2}$
$110 : \overline{110} =$	$40 \ 44$	$40 \ 48$
$1\overline{10} : \overline{1\overline{10}} =$	$6 \ 42\frac{1}{2}$	$6 \ 44$

Durch die Existenz solcher Zwillinge nach (001) wurde es nun noch wahrscheinlicher, daß es sich bei der Entstehung der von Baumhauer beobachteten Lamellen nach [001] um einfache Schiebung handelt mit

$$\sigma_1 = [001], K_2 = (001),$$

das ließ sich bestätigen durch den Versuch. Bringt man einen Kristall u. d. M. zwischen gekreuzte Nikols in dunkelste Stellung und beansprucht ihn auf Scheerung $\parallel [001]$, so sieht man bald hier und da Lamellen aufblitzen und bei nachlassender Beanspruchung zum Teil wieder verschwinden. Während in der Zone der (hkl) keine Winkelveränderungen eintreten, werden alle (hkl) in ($h\bar{k}l$) übergeführt. An einigen solchen verschobenen Endflächen konnte gemessen werden (stattgefundene Verschiebung ist durch vorgesetztes α , Zwillingslage durch doppeltes Unterstreichen bezeichnet):

	gemessen	berechnet
$\alpha(\overline{110}) : \alpha(\overline{111}) = \overline{110} : \overline{111} =$	$48^\circ 45'$	$48^\circ 30\frac{1}{2}'$
$\alpha(\overline{110}) : \alpha(\overline{111}) = \overline{110} : \overline{111} =$	$45 \ 43\frac{1}{2}$	$45 \ 42$
$(\overline{111}) : \alpha(\overline{111}) = \overline{111} : \overline{111} =$	$7 \ 47$	$7 \ 20$

Ergreift die Verschiebung nicht den ganzen Kristall, so entstehen vielfach u. d. M. oder auch makroskopisch sichtbare von (001) und ($\overline{001}$) begrenzte Spalten von der Form eines Keiles, dessen scharfe Schneide in K_1 senkrecht [001] liegt. Wenn die verschobenen Teile durch einen, meist kaum merklichen Anstoß in die ursprüngliche Lage zurückklappen, schließt sich die Spalte wieder, zuweilen ohne eine merkliche Spur zu hinterlassen.

Bei den Scheerversuchen nach $[001]$ wurde bald bemerkt, daß die Teile in der Nähe der Druckstellen dabei auch umknicken und in Zwillingsstellung nach (001) gelangen. Diese einfache Schiebung erfolgt nach dem Schema

$$K'_1 = (001), \quad o'_2 = [001].$$

Durch sie gehen Flächen (hkl) ebenfalls in $(h\bar{k}\bar{l})$ über. An derart deformierten Kristallteilen (gekennzeichnet durch β bzw. dreifaches Unterstreichen) wurde gemessen:

	gemessen	berechnet
$(100) : \beta(100) = 100 : \underline{\underline{100}} =$	$4^\circ 32'$	$4^\circ 27'$
$(110) : \beta(110) = 110 : \underline{\underline{110}} =$	$10 \ 52$	$10 \ 48$
$(1\bar{1}0) : \beta(1\bar{1}0) = 1\bar{1}0 : \underline{\underline{1\bar{1}0}} =$	$6 \ 12$	$6 \ 11$
$(010) : \beta(010) = 010 : \underline{\underline{010}} =$	$9 \ 31$	$9 \ 49$

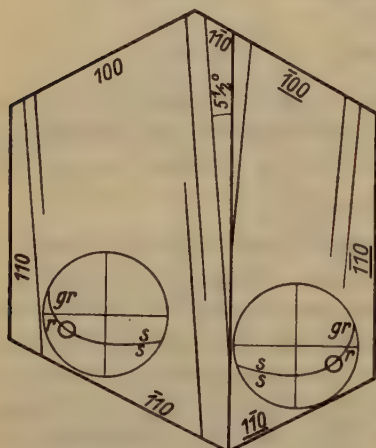


Fig. 2. Natriumplatincyānür. Schnitt senkrecht $[001]$ durch Zwillings nach (110) , mit Zwillingslamellen nach $[001]$. Lage und Dispersion der einen optischen Achse symmetrisch nach (110) . Nik. \parallel und $\perp (110)$,
r = rot, gr = grün, s = schwarz.

Es handelt sich also bei diesem Salz wieder um zwei reziproke einfache Schiebungen, die solche Zwillinge hervorbringen, wie sie auch beim Wachstum entstehen. Der Winkel der beiden Kreisschnittebenen ist gleich

$$[001] \wedge (001) = 84^\circ 34\frac{1}{2}'.$$

An (schlechten) Absonderungsflächen K_2 und (001) wurde gemessen 84° etwa. Translations- und Biegunsfähigkeit wurde nicht beobachtet. Die von Baumhauer »vollkommen« genannte Spaltbarkeit nach (001) ist nach meiner Erfahrung ziemlich schlecht; die Spaltflächen nicht eben sondern eigentümlich grobstreifig und wellig, in der Richtung ungefähr senkrecht zur Kante zu K_1 .

Bei den Versuchen sich an den Kristallen zu orientieren sind auch die optischen Eigenschaften wegen der vielfachen Überlagerung verzwillingter Teile nicht sehr brauchbar, obwohl sie an sich sehr charakteristisch sind.

Den besten Aufschluß ergeben etwa 0,5–1 mm dicke Plättchen nach (001) wie man sie von lang-säuligen Kristallen mit feinem Messer abschneiden kann. Im Na-Licht tritt hier die spitze negative Bisektrix eines Achsenwinkels $2E$ von etwa 50° schief aus. Die Doppelbrechung ist sehr

stark. Im weißen Licht erkennt man im Achsenbild eine außerordentlich stark unsymmetrische Dispersion. Fig. 2 gibt schematisch die Beobachtung von einem Zwilling nach (110) der auch parallel K_1 eingelagerte Lamellen nach [001] enthält. Die optische Orientierung dieser Lamellen zu ermitteln gelang wegen ihrer Feinheit nicht. Die beiden Hauptteile der Fig. 2 verhalten sich im konvergenten Licht, auch hinsichtlich der Farbenverteilung, durchaus symmetrisch nach (110). Die Auslöschungsschiefe zur Zwillingsgrenze beträgt beiderseits etwa 25° , ist aber auch im homogenen Licht sehr unvollkommen, einmal wegen der welligstreifigen Oberfläche, denn auch weil die eine optische Achse von ihrer Normalen nicht sehr stark abweicht.

Durch Flächen ($hk0$) ist die Auslöschung fast nie ungestört durch Lamellen nach [001]. Durch (100) ist die Auslöschung im Na-Licht etwa

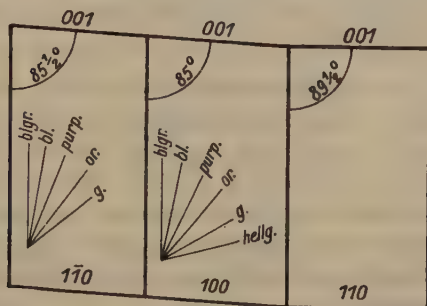


Fig. 3. Natriumplatincyanür. Farben beim Drehen zwischen gekreuzten Nikols (Hauptschnitte \parallel und \perp c.).

25° zur Kante [001] im stumpfen Winkel der Kante zu (001) geneigt und nimmt nach blau hin zu. Ähnlich ist die Orientierung auf (110). Charakteristisch ist für beide das Verhalten im weißen Licht: dreht man den Kristall aus der Lage wo [001] parallel dem Nikolhauptschnitt vorne hinten liegt im Uhrzeigersinn, so geht die Farbe von blaugrau über in blau, tiefblau, purpur, dann mit raschem Wechsel in gelb, schließlich in hellgelb (Fig. 3). Im konvergenten Licht tritt auf beiden die stumpfe Bisektrix sehr schief aus, die Spur der Achsenebene entspricht der oben genannten Auslöschungsrichtung. Durch (110) konnte in keinem Falle deutliche Auslöschung erhalten werden, weil stets dünne Lamellen $\parallel K_1$ eingelagert waren. Im konvergenten homogenen Licht läuft die Spur der optischen Achsenebene ungefähr \parallel [001].

Baumhauer's Messungen der Brechung (angestellt an Prismen mit den natürlichen Flächen (110), (110) und (100) ergeben nicht nur eine starke Dispersion (etwa 0,04 zwischen rot und indigo) sondern auch eine

sehr starke Dispersion der Doppelbrechung Δ rot $>$ Δ violett, schwankend zwischen 0,0442 und 0,0804. Im ganzen scheint auch in optischer Hinsicht eine gewisse Annäherung an hexagonale Symmetrie zur Geltung zu kommen.

2. Saures kohlensaures Kalium $KHCO_3$.

Die u. a. von Brooke (Groth, Chem. Kryst. II, 194) gemessenen Kristalle sind monoklin, begrenzt nur von Orthodomen und nur einer als (110) genommenen sehr scharfen prismatischen Form ($110 : \bar{1}10 = 42^\circ 00'$), Habitus wenig gestreckt nach der Ortho- oder nach der Vertikalachse. Spaltbarkeit nach (100), (004) und (104) vollkommen, (010) ist etwas unebene Bruchfläche auf der die Spuren der Spaltflächen streifig hervortreten. Die Spaltung nach 3 orthomatischen Flächen ist schon auffallend, zumal sie bei allen drei recht vollkommen ist, noch mehr die Kleinheit des Winkels zwischen (004) und (104),

$$004 : 100 = 76^\circ 35'$$

$$100 : 104 = 53 \ 25$$

$$004 : 104 = 23 \ 10$$

Es ist mir kaum eine andere Kristallart bekannt bei der zwei vollkommene Spaltbarkeiten so wenig geneigt zueinander verlaufen¹⁾.

Die nähere Untersuchung ergab, daß (004) zugleich Gleitfläche für einfache Schiebungen ist:

$$K_1 = (004), \text{ mit } \sigma_2 = [004],$$

indessen wurde kein Anzeichen gefunden, daß die Spaltbarkeit nach (004) nur eine scheinbare sei, in Wirklichkeit nur Absonderung längs den Zwillingslamellen stattfindet.

Durch die Schiebung gehen alle (hkl) in $(h\bar{k}\bar{l})$ über, an ihnen wurden folgende Winkel gemessen:²⁾

	gemessen	berechnet (nach Brooke)
$100 : 100 =$	$27^\circ 23'$	$26^\circ 50'$
$20\bar{1} : 201 =$		$43 \ 08$
$104 : 104 =$	$5^\circ 31'$	$5 \ 06$
$110 : 110 =$	$9 \ 45$	$9 \ 32$

1) Zusammenhang mtt dem großen Wert von $a = 2,678$ gegenüber $b = 1$ und $c = 1,342$?

2) Die Unterschiede von den von Brooke angegebenen gehen weit über die Fehlergrenze hinaus.

Die optische Untersuchung an einem in Öl nahe gleicher Brechung eingebetteten Kristall, wenn man in der Richtung $[010]$ durch ihn blickt, ergab, daß die entstandenen Lamellen unter etwa 45° geneigt zur Spur von (001) im spitzen Winkel β auslöschen, das ist symmetrisch zum Hauptteil in bezug auf (001) (nach Miller soll der Winkel $46^\circ 35'$ betragen).

Für Schwingungen $\parallel [010]$ wurde an einem von den Spaltflächen (100) und (001) gebildeten Prisma gefunden $n = 1,477$ (gelb); das ist nach Miller β . Die Doppelbrechung ist sehr stark, denn der zweite in (010) schwingende Strahl dieses Prismas (γ noch nicht erreichend) lieferte schon $\gamma > 1,538$, und da $2V = 84\frac{1}{2}^\circ$ ist, ist für α ein Wert erheblich unter $1,477$ zu erwarten. F. Giesel hat wahrscheinlich schon 1913 Kristalle mit Zwillinglamellen in den Händen gehabt, da er mir mitteilte, an den Kristallen idiocyklophane Achsenbilder beobachtet zu haben. Ob es sich dabei um gewachsene Zwillinge handelte bleibt zweifelhaft, unter meinem Material waren solche nicht vorhanden. Nach Miller's Angaben über die optische Orientierung könnten idiocyklophane Achsenbilder bei der starken Doppelbrechung wohl an Lamellen nach (001) entstehen, nicht aber an Zwillingen nach (110) . Solche kommen als gewachsene Zwillinge unter meinem Material vor, wie folgende Messungen zeigen:

	gemessen	berechnet (nach Brooke)
$001 : 001 =$	$9^\circ 57'$	$9^\circ 32'$
$101 : 101 =$	$24 \ 57$	$25 \ 20$
$20\bar{1} : 20\bar{1} =$		$24 \ 45\frac{1}{2}$
$100 : 100 =$	$44^\circ 55'$	$42 \ 0$

Solche Zwillingbildung konnte durch Schiebung nicht bewirkt werden, während die Zwillinglamellen nach (001) sehr leicht entstehen, nicht aber beim Wachstum.

3. Ameisensaures Mangan $Mn(CO_2H)_2 \cdot 2H_2O$.

Die Form der Kristalle entsprach den Angaben von Voss (vgl. Groth, Chem. Kryst. III. 20). Versuche ergeben, daß sie einfache Schiebungen nach $K_1 = (001)$ eingehen, mit $\sigma_2 = [001]$. Die Flächen (hkl) gehen also über in $(h\bar{k}l)$.

Da die Kristalle bei der Pressung meist stark zersprengt werden, gelang nur die Messung folgender Winkel (mit richtigem Sinn der Neigung):

	gemessen	berechnet
$110 : 110 =$	$9^\circ 00'$	$9^\circ 46'$
$20\bar{1} : 20\bar{1} =$	$44 \ 00$	$44 \ 49$

Durch (004), auf dem bei einfachen Kristallen eine optische Achse austritt, erschienen in Kristallen mit Lamellen zwei symmetrisch zur Normalen von (004) gelegene Achsen, die eine mit engen, die andere mit weiten Interferenzkurven. Natürliche Zwillinge sind nicht bekannt.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet, wohl aber Absonderung nach der Gleitfläche, die zuweilen etwas zylindrisch um $[010]$ gekrümmt war, als hätte auch Translation nach $t = [100]$ stattgefunden.

Von den isomorphen entsprechenden Salzen von *Zn* und *Cd* und den Mischkristallen von *Mn* und *Ba* standen mir keine zur Verfügung.

Eingegangen den 5. Juni 1930.

4. Röntgenographische Strukturermorschung der kubischen Modifikation der Perchlorate.

Von

K. Herrmann und W. Ilge in Berlin-Charlottenburg.

(Mit 9 Textfiguren.)

I. Zur praktischen Anwendung der Weissenbergschen Kristallbautheorie in der Strukturermorschung.

Die Frage, wie die Erscheinungsform der Materie im kristallinen Zustande mit der chemischen Konstitution der aufbauenden Molekeln oder Ionen zusammenhängt, ist ein der Kristallochemie schon lange bekanntes Problem. Erfolg versprechende Versuche zur Lösung dieses Problems konnten aber erst unternommen werden, als durch die Röntgenstrukturermorschung die Möglichkeit gegeben war, in günstigen Fällen die Lage der Atome bzw. Ionen oder Molekel im Kristallgitter anzugeben.

Einen bedeutenden Beitrag zur Lösung dieses wichtigen Problems der Kristallochemie hat nun die Kristallbautheorie K. Weissenbergs¹⁾ gebracht.

Weissenberg zeigte, daß es in jeder der 230 Raumgruppen spezielle und ausgezeichnete Lagen gibt, denen eine besondere Bedeutung im Aufbau der Kristalle zukommt. Im allgemeinen sind dies die Gebiete niedrigster Zähigkeit und höchster Symmetrie, die von Weissenberg Hauptsymmetrieregiete genannt werden. In diesen Gebieten befinden sich die Atome, Molekeln oder Ionen mit der entsprechenden Eigensymmetrie. Später, in dem Aufsatz: »Zur Molekulartheorie der Kristalle«²⁾, hat Weissenberg seine Theorie zur Leitgitterhypothese erweitert, wobei unter Leitsymmetriegruppen solche Hauptsymmetriegruppen verstanden sind, deren Symmetriesymbol in keinem anderen Symmetriesymbol derselben Kategorie enthalten ist. Das Gesamtgebäude der Weissenbergschen Kristallbautheorie ist zu umfangreich, um hier genauer wiederzugeben zu werden, und es muß deshalb auf die angegebenen Arbeiten verwiesen werden.

Weissenberg hat nun aber seine Theorie auch als Forschungsprinzip ansehen wollen, in dem Sinne nämlich, daß durch die gegebene

1) K. Weissenberg, Der Aufbau der Kristalle, Z. Krist. **62**, 43 und **63**, 221; vgl. auch Schönflies, Z. Krist. **63**, 493. 2) Z. Physikal. Ch. (A), **139**, 529.

Eigensymmetrie der aufbauenden Molekeln oder Ionen und etwa die schon bekannte Kristallklasse sich die Raumgruppe, in der die betrachtete Verbindung tatsächlich kristallisiert, von vornherein angeben bzw. alternativ einschränken lasse¹⁾.

Das Vorgehen würde so sein: Gesetzt den Fall, wir hätten ein Molekül oder Ion der Zusammensetzung $A_\alpha B_\beta$ vor uns. Um den Anschluß an die später wiederzugebende Experimentaluntersuchung herzustellen, stellen wir uns speziell ein Radikal der Form BX_4 in einer Verbindung ABX_4 vor, wie es z. B. die Perchlorate, Permanganate, Sulfate usw. aufweisen, von denen viele Vertreter bekannt sind. Von chemischer Seite sollen keinerlei Beobachtungen vorliegen, die auf eine Ungleichwertigkeit der Atome X schließen lassen.

Setzen wir nun zunächst einmal voraus, daß die chemische Gleichwertigkeit der 4 X -Atome auch kristallographisch zum Ausdruck kommt und suchen wir nun mit Hilfe der Weissenbergschen Tabellen²⁾ die Symmetrien auf, die mit der stöchiometrischen Formel des Radikals BX_4 verträglich sind.

Tabelle 4.

1	2	3	4
T_d	C_{3v}	6	5
T	C_3	12	10
V_d	C_2, C_2	16	13
S_4	C_2	24	26
D_{4h}	C_2, C_{2v}	3	2
C_{4h}	C_2	7	6
V_h	$C_2; C_2; C_2$	16	9
V	C_1	48	31
C_{3h}	C_3	38	20
C_{4v}	$C_2; C_2$	3	3
C_{2v}	C_1	24	18
C_4	C_1	9	9

Diese Symmetrien sind in der ersten Spalte der Tabelle 4 wiedergegeben; die Spalte 2 enthält die Symmetrie der zugehörigen X -Atome, die ja, wie wir voraussetzten, auch kristallographisch gleichwertig sein sollen; die 3. Spalte gibt die Zahl der Raumgruppe wieder, in denen die Symmetrie des Radikals BX_4 Hauptsymmetriegruppe ist, und die 4. Spalte endlich enthält die Zahl der Raumgruppen, in denen sie ein Leitpunktgitter bildet. Die Tabelle wurde unter Zugrundelegung der Mark-Rosbaudschen Tabelle in Mark: »Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik« angefertigt.

1) Aufbau der Kristalle II, Z. Krist. 62, 55.

2) Aufbau der Kristalle II, Tabelle 7. Z. Krist. 62, 80.

Man sieht also, daß in unserem Falle die Zahl der in Betracht kommenden Raumgruppen eine sehr große ist, so daß, selbst bei der eingangs gemachten Voraussetzung, daß die chemisch gleichwertigen Atome X auch kristallographisch gleichwertige Lagen einnehmen sollen, von einer nennenswerten Einschränkung der Raumgruppen nicht die Rede sein kann¹⁾.

Betrachten wir nun die experimentell untersuchten Strukturen von Verbindungen mit Vierergruppen²⁾, d. h. mit Radikalen, bei denen vier chemisch gleichwertige Atome um ein Zentralatom irgendwie angeordnet sind, so zeigt sich, daß die aus der chemischen Erfahrung geforderte Gleichwertigkeit dieser vier Atome höchstens dann kristallographisch zum Ausdruck kommt, wenn die betreffenden Verbindungen in Klassen des regulären oder tetragonalen Systems, also in hochsymmetrischen Klassen kristallisieren.

In diesen Kristallklassen hat die Vierergruppe in der Regel eine bispheoidische Gestalt mit der Eigensymmetrie T_d , T , S_4 oder V_d .

Unsere Tabelle 1 war nun, wie erwähnt, unter der Voraussetzung angefertigt worden, daß die chemisch gleichwertigen Atome X auch kristallographisch gleichwertig sein sollen. Lassen wir aber diese Voraussetzung fallen, so wird die Zahl der Möglichkeiten noch bedeutend vermehrt. In den oben angeführten Fällen, d. h. wenn die betrachtete Verbindung in kubischen oder tetragonalen Klassen kristallisiert, entsprach nun der chemischen Gleichwertigkeit auch die kristallographische.

Kristallisiert aber die Verbindung ABX_4 in einer niedriger symmetrischen Raumgruppe, so zeigt das Experiment, daß diese kristallographische Gleichwertigkeit der X -Atome verloren geht. (Man vergleiche z. B. die Substanzen des H_1 - und H_2 -Typs.) Trotzdem aber bleibt die enge Zusammengehörigkeit des Viererradikals gewahrt. Eine experimentelle Möglichkeit zur Feststellung solcher zusammenhängender Gruppen ist z. B. durch die Methode der Reststrahlen gegeben, d. h. durch die ultrarote Eigenschwingung des Gitters³⁾.

Die Vierergruppe scheint in allen Fällen ein kaum verzerrtes reguläres Tetraeder zu bilden, und das Eingehen in die niedere, z. B. rhombische oder monokline Symmetrie, kann dadurch zustande kommen, daß die

4) Daß nicht von vornherein chemische Gleichwertigkeit gleich kristallographischer gesetzt werden kann, läßt sich ohne weiteres einsehen; es ist dies in den Fällen nicht möglich, in denen die tatsächlich gefundene Kristallklasse eine Gleichwertigkeit nicht gestattet. (Z. B. beim Aragonit.) 2) Man vergleiche die H -Typen des in der Z. Krist. erscheinenden Strukturberichtes von P. P. Ewald und C. Hermann.

3) Cl. Schäfer und F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. Struktur der Materie X, J. Springer 1930.

Hauptachse des Tetraeders, die tetragonale Drehspiegelachse, zu irgend-einer Kante des Elementarkörpers schief steht.

Es ist also nicht so, wie man anfänglich erwarten könnte, daß die chemische Gleichwertigkeit der Atome X sich in der Kristallstruktur ausdrückt und die niedrige Symmetrie durch entsprechend erniedrigte Symmetrie des Viererradikals zustande kommt, so daß z. B. aus der Eigensymmetrie T_d , die dem Radikal BX_4 in einer kubischen Raumgruppe zukommen würde, im rhombischen System die Eigensymmetrie V oder V_h würde.

Diese kristallographische Ungleichwertigkeit chemisch gleichwertiger Atome ist also ein weiterer Grund dafür, daß die Weissenbergsche Theorie des Kristallbaues nur in einigen günstigen Fällen bei der Kristallstrukturforschung zu praktisch brauchbaren Struktureinschränkungen führen kann.

In den erforschten Strukturen mit kristallographischer Ungleichwertigkeit der 4 X -Atome kann aber trotzdem das Weissenbergsche Postulat als erfüllt angesehen werden. In allen diesen Strukturen nämlich bilden die Schwerpunkte der Mikrobausteine ein Haupt- bzw. Leitpunktgitter.

Etwas besser würde die Sachlage bezüglich der Struktureinschränkung sein, wenn es gelänge, dem Weissenbergschen Postulat ein weiteres Prinzip hinzuzufügen, welches etwa über den Verlust der kristallographischen Gleichwertigkeit bei vorhandener chemischer Gleichwertigkeit Aussagen machen könnte.

Sehr geeignet für solche Untersuchungen ist die Erscheinung der Polymorphie, wenn nämlich eine Verbindung mit einem Radikal der Zusammensetzung BX_4 einmal in einer hochsymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, in der die 4 X -Atome sich in kristallographisch gleichwertigen Lagen befinden, und andererseits diese Verbindung in einer anderen Modifikation erscheint, in der die kristallographische Gleichwertigkeit verloren gegangen ist.

Das Material, welches bis jetzt untersucht worden ist, scheint aber nicht reichhaltig zu sein, um Betrachtungen in diesem Sinne anstellen zu können. Die Elemente und Verbindungen der Zusammensetzung AB kommen nicht in Betracht. Für die Verbindungen K_2SO_4 , Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 ebenso wie für Li_2SO_4 , Li_2MoO_4 , Li_2WO_4 und Li_2BeF_4 gibt zwar Goldschmidt¹⁾ an, daß sie in zwei Modifikationen existieren, doch gibt er keine experimentell gefundenen Werte an.

Andere Beispiele, die für eine in unserem Sinne anzustellende Untersuchung brauchbar wären, konnten dem Strukturbericht nicht entnommen werden.

1) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII, Oslo 1926.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit der bei höherer Temperatur beständigen kubischen Modifikation der Perchlorate. Sie ist mit der Absicht angefertigt worden, günstigenfalls Gesetze zu finden, die den Grund dafür enthalten, daß sonst wie z. B. chemisch durchaus gleichwertige Atome wie die Sauerstoffatome in den Perchloraten in der rhombischen Modifikation kristallographisch ungleichwertig angeordnet sind. Im Gegensatz dazu berechnete der bei höherer Temperatur erfolgende Übergang in die höher symmetrische kubische Modifikation zu der Annahme, daß in dieser letzteren Modifikation die O-Atome kristallographisch gleichwertig angeordnet sein würden. Diese Annahme entsprach den Tatsachen, wie die folgende Experimentaluntersuchung ergeben wird.

Außerdem sind die kubischen Formen der Perchlorate deswegen von Interesse, weil diese eine interessante Erweiterung des Wissens über die Gruppe ABO_4 darstellen, von der bisher monokline¹⁾, rhombische²⁾ und tetragonale³⁾ Vertreter bekannt waren.

Es sei bemerkt, daß es uns zwar nicht gelungen ist, allgemeine Gesetzmäßigkeiten zu finden, die über den Verlust der kristallographischen Gleichwertigkeit beim Übergang in die rhombische Modifikation Aussagen machen. Wohl aber konnte der Übergang der kubischen in die rhombische Modifikation auf Grund einer verständlich erscheinenden Annahme beschrieben werden.

II. Röntgenographische Untersuchung der kubischen Modifikation der Perchlorate.

1. Die Umwandlungspunkte.

D. Vorländer und E. Kaascht⁴⁾ stellten fest, daß die in der Tabelle 2 angeführten Perchlorate, die rhombisch kristallisieren, beim Erhitzen in eine reguläre, optisch isotrope Form übergehen.

Die Verfasser bestimmten die Umwandlungspunkte mit beträchtlicher Genauigkeit, wie wir bestätigen konnten. Am $KMnO_4$ konnten sie keine Veränderung beobachten. Wir versuchten außerdem, einen Übergang des monoklinen $AgMnO_4$ oder des tetragonalen $(CH_3)_4NMnO_4$ in eine optisch isotrope Form festzustellen; an diesen Verbindungen konnten wir ebenfalls keine Veränderungen bemerken, die Permanganate zersetzen sich wahrscheinlich vor dem Umwandlungspunkt.

1) Büssem und Herrmann, Strukturuntersuchung des Silberpermanganats. Z. Krist. 74, Heft 5/6. 2) Büssem und Herrmann, Röntgenographische Untersuchung der einwertigen Perchlorate, Z. Krist. 67, 405. 3) Herrmann und Ilge, Röntgenographische Strukturuntersuchung von Tetramethylammonium-perchlorat und Tetramethylammonium-permanganat, Z. Krist. 71, 47. 4) D. Vorländer und E. Kaascht, Neue Formen der überchlorsauren Salze. Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 4137—62.

Tabelle 2.

Substanz	Umwandlungs- punkt	Substanz	Umwandlungs- punkt
<i>Na</i> — <i>ClO</i> ₄	308°	<i>NH</i> ₄ — <i>ClO</i> ₄	240°
<i>K</i> —	299,5	<i>Tl</i> —	266
<i>Rb</i> —	279	<i>Ag</i> —	155—159
<i>Cs</i> —	219	(<i>CH</i> ₃) ₄ <i>N</i> —	350

2. Aufnahme- und Auswertungsverfahren.

Die röntgenographische Untersuchung wurde in einer von uns konstruierten, einfachen Heizkamera vorgenommen. Das Präparat war mit Hilfe von Wasserglas auf einen Aluminiumdraht aufgeklebt, eine Heizspirale umgab das Präparat, und ein Thermoelement, welches sich unmittelbar unter dem Kristall im Schatten des Röntgenlichtes befand, gestattete, die Temperatur mit genügender Genauigkeit abzulesen. Der Kameraradius war 36,7 mm. Als Negativmaterial benutzten wir doppelseitig begossenen Agfa Laue-Film. Eine besondere Kühlung des Films, der durch die Wärmestrahlung auf etwa 40—50° erwärmt wurde, war unnötig; es liegen im Gegenteil Beobachtungen vor, die dafür sprechen, daß eine geringe Erwärmung des Films die Empfindlichkeit steigert¹⁾. Als Quelle für das Röntgenlicht benutzten wir ein geschlossenes Elektronenrohr mit *Cu*-Strahlung, das mit einem Strom von etwa 40 kv und 15—20 ma belastet wurde. Die Belichtungszeit war durchschnittlich 8—10 Stunden.

Die Auswertung der erhaltenen Debye-Scherrer-Diagramme wurde vermittels eines graphischen Verfahrens vorgenommen²⁾. Im kubischen System ist nämlich die quadratische Form:

$$\sin \frac{\delta}{2} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Es müssen also die Werte von $\sin \frac{\delta}{2}$ mit denen von $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ verglichen werden, was zunächst wegen des unbekannten Faktors $\frac{\lambda}{2a}$ Schwierigkeiten bereitet.

Logarithmiert man aber, so erhält man:

$$\log \sin \frac{\delta}{2} = \log \frac{\lambda}{2a} + \log \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

¹⁾ Ebert, Z. anorg. Ch. **179**, 249. 1929. ²⁾ Schleede und Schneider, Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse **2**, 208. 1929.

Man trägt nun auf zwei Streifen Papier die Werte für $\log \sin \frac{\delta}{2}$ und für $\log \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ auf und verschiebt diese Streifen so lange aneinander vorbei, bis die Werte für $\log \sin \frac{\delta}{2}$ möglichst gut mit solchen von $\log \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ zusammenfallen. Auf diese Weise konnten alle unsere Diagramme eindeutig ausgewertet werden.

3. Ergebnisse der Auswertung.

a) Kaliumperchlorat.

Die Tabelle 3 gibt die Auswertung des von $KClO_4$ bei einer Temperatur von etwa 340° (Umwandlungspunkt $299,5^\circ$) erhaltenen Debye-Scherrer-Diagramms wieder.

Tabelle 3.

$2p$	$\sin \frac{\delta}{2}$	hkl	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$\frac{\sin \frac{\delta}{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
26,3 sch.	0,179	111	1,732	0,1035
30,9 st.	0,208	200	2,000	0,1030
39,5 sch.	0,269	β (220)	—	—
43,5 st.	0,293	220	2,828	0,1034
50,8 sch.	0,339	311	3,317	0,1022
53,7 m.	0,359	222	3,464	0,1036
62,5 s.sch.	0,414	400	4,000	0,1032
70,3 m.	0,461	420	4,472	0,1034
77,5 m.	0,503	422	4,899	0,103
90,5 sch.	0,578	440	5,657	0,102
97,5 s.sch.	0,615	600, 442	6,000	0,1025
103 s.s.sch.	0,645	620	6,325	0,1015

Mittelwert: 0,1029

Die erste Spalte enthält die Durchmesser $2p$ der Reflexkreise in Milli-meter, außerdem ist die Intensität der Reflexe abgeschätzt und angegeben, es bedeuten: s.st. sehr stark, st. stark, m. mittelstark, sch. schwach, s.sch. sehr schwach und s.s.sch. sehr sehr schwach. Die 2. Spalte enthält die aus $2p$ bei einem Kameraradius von 36,7 mm errechneten $\sin \frac{\delta}{2}$, die 3. Spalte die Indizierung, die 4. Spalte die Wurzel aus der Summe der Indizesquadrate. Die letzte Spalte endlich enthält die Quotienten aus $\sin \frac{\delta}{2}$ und der Wurzel; bei richtiger Indizierung müssen die Werte dieser Quotienten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Der einzige nicht ohne weiteres indizierbare Reflex $2p = 39,5$ erwies sich als β -Linie der Ebene (220), was eine Aufnahme mit Nickelfilter, dessen Dicke so bemessen war, daß es die Intensität der β -Linien auf etwa $\frac{1}{10}$ herabsetzte, zweifelsfrei ergab. Aus

$$\frac{\lambda}{2a} = \frac{\sin \frac{\delta}{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

ergab sich

$$a = 7,47 \text{ \AA}$$

als Kante des Elementarkörpers.

Die gefundenen Reflexe sind die eines allseitig flächenzentrierten Bravaisgitters.

Es sei bemerkt, daß jeder Versuch, unsere Reflexe etwa mit Ebenen des einfachen oder innenzentrierten Gitters zu indizieren, grobe Unstimmigkeiten ergab.

Die Dichte der Verbindung in der kubischen Modifikation ist zunächst unbekannt. Würde aber die Anzahl n der Moleküle im Elementarkörper bekannt sein, könnte man die Dichte nach der Formel

$$s = \frac{n \cdot M \cdot m_H}{a^3}$$

berechnen; darin bedeuten: M das Molekulargewicht, m_H die Masse des Wasserstoffatoms und a die Kante des Elementarkörpers.

In den kubischen Raumgruppen mit der Translationsgruppe Γ_c ist n mindestens gleich 4, außerdem kann n gleich 8 oder 16 oder 24 sein.

Setzt man zunächst $n = 4$, so ergibt sich

$$s = 2,181.$$

Bei $n = 8$ würde sich $s = 4,36$ ergeben, ein Wert, der äußerst unwahrscheinlich erscheint, wenn man bedenkt, daß die Dichte des rhombischen $KClO_4$ 2,525 beträgt. Es müßte also eine Dichtevergrößerung auf fast das Doppelte stattgefunden haben, ein Fall, der noch nie beobachtet worden ist. Bei $n = 16$ würde sich dieses Mißverhältnis bedeutend vergrößern, infolgedessen muß $n = 4$ für die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper und die daraus errechnete Dichte als durchaus gesichertes Ergebnis angesehen werden.

Es sei noch bemerkt, daß wir von demselben $KClO_4$ -Präparat, mit dem wir dieses Diagramm bei einer Temperatur von 340° erhalten hatten, nachher eine Aufnahme bei Zimmertemperatur anfertigten. Das Diagramm

zeigte eindeutig die Rhombizität des $KClO_4$ und bewies damit, daß die Umwandlung in die kubische Modifikation reversibel vor sich geht, und daß keine Zersetzung stattgefunden hatte, ein Befund, den auch die Beobachtung am Polarisationsmikroskop bestätigte. Wie hier beim $KClO_4$ wurden auch bei den anderen Perchloraten nach den Aufnahmen bei hoher Temperatur Aufnahmen bei Zimmertemperatur angefertigt, mit demselben Ergebnis wie beim $KClO_4$.

b) Ammoniumperchlorat.

Die Aufnahme erfolgte bei einer Temperatur von 270° . Der Umwandlungspunkt liegt bei 240° .

Die Tabelle 4 enthält das Ergebnis der Auswertung.

Tabelle 4.

$2p$	$\sin \frac{\delta}{2}$	hkl	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$\frac{\sin \frac{\delta}{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
25,7 s.st.	0,173	444	4,732	0,104
29,8 s.st.	0,200	200	2,000	0,100
42,5 st.	0,285	220	2,828	0,104
52,5 m.	0,350	222	3,464	0,1009
64 sch.	0,403	400	4,000	0,1008
67 m.	0,440	334	4,359	0,1008
68,5 m.	0,450	420	4,472	0,1008
76 sch.	0,494	422	4,899	0,1008
88,5 s.s.sch.	0,567	440	5,657	0,1004
95,3 s.s.sch.	0,603	600, 442	6,000	0,1003
108 s.s.sch.	0,670	622	6,633	0,101
Mittelwert:				0,10068

Daraus berechnet sich

$$a = 7,63.$$

Nimmt man wiederum $n = 4$ als Anzahl der Moleküle im Elementarkörper an, wozu die beim $KClO_4$ dargelegten Gründe berechtigen, so errechnet sich die Dichte zu:

$$s = 4,732.$$

Die Dichte der rhombischen Modifikation ist 4,952.

c) Thalloperchlorat.

Die Umwandlungstemperatur wurde zu 266° gefunden. Die Aufnahme bei 280° , bei einer Belichtungszeit von 8 Stunden, ergab folgende Werte:

Tabelle 5.

$2p$	$\sin \frac{\delta}{2}$	hkl	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$\frac{\sin \frac{\delta}{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
26,5 sch.	0,460	111	1,732	0,404
30,8 st.	0,207	200	2,000	0,4032
38,7 sch.	0,260	β	—	—
43 st.	0,289	220	2,828	0,402
45,5 s.sch.	0,805	β	—	—
50,5 st.	0,337	311	3,317	0,4015
52,5 m.	0,350	222	3,464	0,401
61,5 m.	0,407	400	4,000	0,4015
67 sch.	0,440	-331	4,359	0,4008
68,5 m.	0,450	420	4,472	0,4005
76 m.	0,494	422	4,899	0,4007
84 sch.	0,524	511, 333	5,196	0,4008
89 sch.	0,570	440	5,657	0,4006
95,5 sch.	0,605	600, 442	6,000	0,4007
102 s.sch.	0,640	620	6,325	0,401
107 s.s.sch.	0,665	622	6,633	0,4002

Mittelwert: 0,4009

Daraus berechnet sich $a = 7,64 \text{ \AA}$.Die Dichte ist demnach $s = 4,58$.

Die Dichte der rhombischen Modifikation ist 4,844.

d) Caesiumperchlorat.

Diese Verbindung wandelt sich bei 249° in die kubische Modifikation um. Die Aufnahmetemperatur war etwa 250° .

Tabelle 6.

$2p$	$\sin \frac{\delta}{2}$	hkl	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$\frac{\sin \frac{\delta}{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
29 st.	0,197	200	2,000	0,0987
41 st.	0,275	220	2,828	0,0973
48 m.	0,324	311	3,317	0,0970
49,1 m.	0,329	222	3,464	0,0950
58,5 sch.	0,387	400	4,000	0,0967
64,2 s.sch.	0,424	331	4,359	0,0972
65,5 sch.	0,431	420	4,472	0,0965
72,5 sch.	0,473	422	4,899	0,0965
90,5 s.sch.	0,576	600, 442	6,000	0,0962

Mittelwert: 0,0966

Daraus errechnet sich $a = 7,96 \text{ \AA}$.Die Dichte ist $s = 3,025$.Die Dichte des rhombischen CsClO_4 ist 3,327.

e) Rubidiumperchlorat.

Umwandlungstemperatur 279°, Aufnahmetemperatur 320°.

Tabelle 7.

$2p$	$\sin \frac{\delta}{2}$	hkl	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$\frac{\sin \frac{\delta}{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
27 sch.	0,184	111	1,732	0,104
30 st.	0,202	200	2,000	0,104
38,2 sch.	0,256	β	—	—
42,6 st.	0,285	220	2,828	0,1007
50 m.	0,334	311	3,317	0,1007
52 m.	0,348	222	3,464	0,1002
64 m.	0,403	400	4,000	0,1007
66,3 s.sch.	0,437	331	4,359	0,1002
67 m.	0,444	420	4,472	0,1002
75 m.	0,488	422	4,899	0,1002
79 sch.	0,543	511, 333	5,196	0,1042
87,5 m.	0,564	440	5,657	0,1009
94 sch.	0,597	600, 442	6,000	0,1004

Mittelwert: 0,1007

Daraus ergibt sich $a = 7,65 \text{ \AA}$,und die Dichte zu $s = 2,74$.

Die Dichte des rhombischen Perchlorats ist 3,044.

f) Natriumperchlorat.

Die Aufnahme wurde bei etwa 380° 8,5 Stunden belichtet, die Umwandlungstemperatur der Verbindung ist 308°.

Tabelle 8.

$2p$	$\sin \frac{\delta}{2}$	hkl	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$\frac{\sin \frac{\delta}{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
26,5 s.st.	0,179	111	1,732	0,1035
30,8 s.st.	0,208	200	2,000	0,1040
40,5 sch.	0,272	β	—	—
45 st.	0,300	220	2,828	0,1059
50,5 s.sch.	0,338	β	—	—
55 m.	0,365	222	3,464	0,1052
65 sch.	0,428	400	4,000	0,1069
72,5 m.	0,474	420	4,472	0,1060
80,5 sch.	0,524	422	4,899	0,1063
104 s.sch.	0,635	600, 442	6,000	0,1059

Mittelwert: 0,1060

Daraus errechnet sich die Elementarkörperkante zu:

$$a = 7,25 \text{ \AA},$$

und die Dichte zu:

$$s = 2,11.$$

Die rhombische Modifikation des NaClO_4 war bis vor kurzem noch nicht untersucht; das Salz ist im Gegensatz zu den bisher besprochenen Perchloraten sehr leicht in Wasser löslich; an der Luft ziehen die Kristalle Wasser an, so daß eine Untersuchung Schwierigkeiten bereitet. W. H. Zachariasen¹⁾ veröffentlicht nun soeben eine Strukturuntersuchung des NaClO_4 , worin er V_h^{17} als Raumgruppe und die Dichte zu 2,50 findet. Nach seinen Untersuchungen gehört die Verbindung nicht dem H_2 -Typ, wie die übrigen Perchlorate, sondern dem H_1 -Typ an.

g) Silberperchlorat.

Die Verbindung wurde durch Lösen von Ag_2O in Überchlorsäure hergestellt. Beim Abdampfen schied sich eine äußerst zerfließliche Kristallmasse aus. Die unterhalb von $155\text{--}159^\circ$ beständige Modifikation ist noch nicht untersucht worden. Retgers²⁾ konnte die Verbindung in Prismen erhalten und hielt sie nach ihren optischen Eigenschaften für rhombisch. Die Tabelle 9 enthält die Auswertung des bei einer Temperatur von 200° bei einer Belichtungszeit von 12 Stunden erhaltenen Films.

Tabelle 9.

$2p$	$\sin \frac{\delta}{2}$	hkl	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$\frac{\sin \frac{\delta}{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
29,5 m.	0,200	444	4,732	0,115
33,2 st.	0,225	200	2,000	0,112
47,2 st.	0,316	220	2,828	0,113
56 st.	0,373	344	3,347	0,112
58,5 m.	0,388	222	3,464	0,112
68 m.	0,446	400	4,000	0,111
74,5 s.sch.	0,485	334	4,359	0,111
76,5 m.	0,498	420	4,472	0,111
84,2 m.	0,542	422	4,899	0,110
90,5 s.sch.	0,578	511, 333	5,196	0,111
99,5 sch.	0,626	440	5,657	0,110
106 sch.	0,660	600, 442	6,000	0,110
118 s.sch.	0,695	620	6,325	0,109
124 s.s.sch.	0,734	622	6,633	0,110

Mittelwert: 0,111

1) Z. Krist. 73, 444. 2) Z. physikal. Ch. 8, 20. 1894.

Die Elementarkörperkante ergibt sich zu:

$$a = 6,92 \text{ \AA.}$$

Daraus errechnet sich die Dichte zu:

$$s = 4,10.$$

Eine Auswertung des bei Zimmertemperatur erhaltenen Diagramms war wegen der großen Anzahl von Linien nicht möglich. Es zeigte sich aber beim Vergleich dieses Diagramms mit dem rhombischen Diagramm von $TiClO_4$, daß das Silberperchlorat bei Zimmertemperatur wahrscheinlich nicht dem H_2 -Typ angehört.

b) Tetramethylammoniumperchlorat.

Wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung kurz oberhalb des Umwandlungspunktes gelang es nicht, einwandfrei indizierbare Diagramme zu erhalten; eine Auswertung der Filme wurde deshalb nicht versucht.

4. Zusammenfassung der bisher erhaltenen Ergebnisse.

Die folgende Tabelle 40 enthält eine Zusammenstellung der bisher erhaltenen Ergebnisse. Außerdem sind in ihr noch die rhombischen Achsenabschnitte, das rhombische Achsenverhältnis, die rhombische Dichte

Tabelle 40.

Substanz	a (rh.)	b (rh.)	c (rh.)	$a : b : c$ (rh.)
$K-ClO_4$	8,868	5,672	7,256	4,5634 : 4 : 4,2792
NH_4-	9,230	5,848	7,452	4,5864 : 4 : 4,2808
$Tl-$	9,368	5,871	7,572	4,5956 : 4 : 4,2898
$Rb-$	9,298	5,836	7,546	4,5932 : 4 : 4,2879
$Cs-$	9,850	6,026	7,761	4,6356 : 4 : 4,2976
$Na-$	6,48	7,06	7,08	0,948 : 4 : 4,003
$Ag-$?	?	?	?

Tabelle 40a.

Substanz	s (rh.)	Umwandlungs- temperatur	a (k.)	s (k.)	Radius des Kations
$K-ClO_4$	2,525	299,5°	7,47	2,184	4,33
NH_4-	4,952	240	7,63	4,732	4,43
$Tl-$	4,844	266	7,64	4,58	4,49
$Rb-$	3,044	279	7,65	2,74	4,49
$Cs-$	3,327	249	7,96	3,025	4,65
$Na-$	2,50	308	7,25	2,44	0,98
$Ag-$?	455—459	6,92	4,40	4,43

und die Kationenradien angegeben, die von Goldschmidt¹⁾ aus den bekannten Strukturen der Halogenverbindungen errechnet worden sind.

In der Fig. 4 sind die rhombischen Achsenabschnitte wie auch die Größen der kubischen Elementarkörperkanten als Funktion der Kationenradien aufgetragen.

Die Werte für die untersuchten Verbindungen ordnen sich gut auf graden Linien an, ausgenommen die für das Na- und das AgClO_4 . Wie

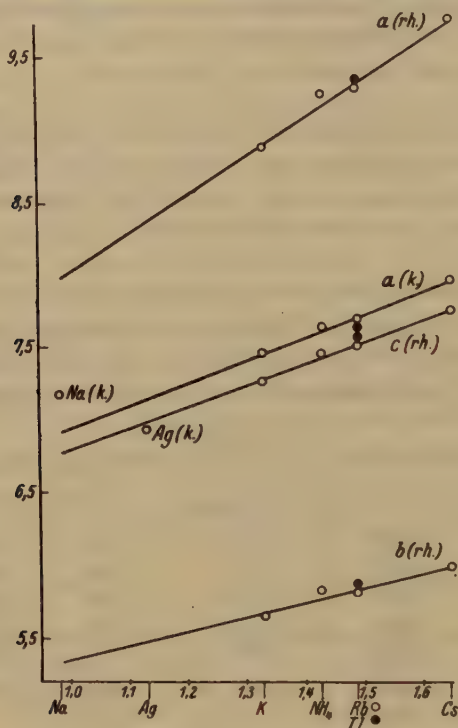


Fig. 4. Die rhombischen Achsenabschnitte sowie die Größe der kubischen Elementarkörperkanten als Funktion des Kationenradius.

das chemische Verhalten der letzteren Verbindungen ein anderes ist — beide sind überaus leicht löslich in Wasser, die Kristalle sind hygroskopisch, während die übrigen Perchlorate schwer löslich sind und zur quantitativen Bestimmung der betreffenden Ionen benutzt werden —, so unterscheiden sie sich auch kristallographisch von den übrigen Perchloraten.

Zwar sind die kubischen Formen aller Perchlorate in Übereinstimmung, aber die rhombische Modifikation des Na- und AgClO_4 ist verschieden

1) Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII, Oslo 1926.

von der der »normalen« Perchlorate, worauf wir bei der Besprechung der betreffenden Verbindungen hinwiesen.

Wie sich so das rhombische $AgClO_4$ von den normalen rhombischen Perchloraten unterscheidet, so zeigt auch das $AgMnO_4$ ein anderes Verhalten wie die entsprechenden Permanganate¹⁾. Diese letzteren sind isomorph mit den zugehörigen Perchloraten, — sie wurden zwar röntgenographisch außer $KMnO_4$, das zur Raumgruppe V_h^{16} gehört, noch nicht untersucht, gehören aber der Kristallklasse V_h an, und es besteht wohl kein Zweifel, daß sie zum H_2 -Typ gehören wie die entsprechenden Perchlorate, mit denen sie Mischkristalle bilden und die ganz ähnliche Achsenverhältnisse haben.

Das $AgMnO_4$ aber ist monoklin und gehört der Raumgruppe C_{2h}^5 an. Das anormale Verhalten des rhombischen $AgClO_4$ steht hiermit in Parallele.

5. Bestimmung der Raumgruppe.

Bei allen untersuchten Verbindungen treten nur Ebenen auf, die mit einem allseitig flächenzentrierten Gitter verträglich sind, bei diesem dürfen nämlich Ebenen, bei denen

$$h + k \text{ oder } h + l \text{ oder } k + l = \text{ungerade}$$

ist, nicht vorkommen.

Die kubischen Raumgruppen mit einem solchen Gitter sind²⁾:

$$T^2, T_h^3, T_h^4, T_d^2, T_d^5, O^3, O^4, O_h^5, O_h^6, O_h^7, O_h^8.$$

Da die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper 4 ist und demnach 4 K - (bzw. NH_4 - usw.), 4 Cl - und 16 O -Atome untergebracht werden müssen, darf in der für unsere Verbindungen in Betracht kommenden Raumgruppe die minimale Zähligkeit höchstens gleich 4 sein, das ist nur in den Raumgruppen

$$T^2, T_h^3, T_d^2, O^3 \text{ und } O_h^5$$

der Fall.

Weiterhin scheiden von diesen fünf Raumgruppen T_h^3 , O^3 und O_h^5 aus, weil in ihnen nicht 4 K -, 4 Cl - und 16 O -Atome gleichzeitig untergebracht werden können, auch dann nicht, wenn die 16 O -Atome kristallographisch ungleichwertig liegen. Für unsere Verbindungen kommen also nur die Raumgruppen

$$T^2 \text{ und } T_d^2$$

in Frage.

1) Bössem und Herrmann, Strukturuntersuchung des Silberpermanganats. Z. Krist. 74, Heft 5/6. 2) Wir benutzten die Tabelle von Mark-Rosbaud im Markschen Lehrbuche.

Eine Entscheidung für eine der beiden Raumgruppen ist unmöglich, da keine Kristallklassenbestimmung ausgeführt werden kann.

Diese beiden Raumgruppen sind aber durchaus analog gebaut. T_d^2 unterscheidet sich von T^2 vor allem durch das Vorhandensein von Spiegelebenen, während T^2 keine Spiegelebenen hat.

6. Bestimmung der Atomlagen.

Für die kubische Modifikation unserer Verbindungen kommen also die Raumgruppen T^2 oder T_d^2 in Betracht.

Für unsere vier Kationen, die 4 *Cl*- und 46 *O*-Atome sind die Lagen in beiden Raumgruppen dieselben, und zwar die folgenden:

4 $K(NH_4$ usw.) mit der Symmetrie T (bei T^2) oder T_d (bei T_d^2) in den Lagen 33, 40, 77 oder 90¹⁾.

4 *Cl* mit der Symmetrie T (bei T^2) oder T_d (bei T_d^2) ebenfalls in den Lagen 33, 40, 77 oder 90.

46 *O* mit der Symmetrie C_3 (bei T^2) oder C_{3v} (bei T_d^2) in der Lage 333.

Diese Lagen sind im einzelnen folgende:

4 $K(NH_4$ usw.) bzw. 4 *Cl* in 33: $0\ 0\ 0$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$;
 oder in 40: $\frac{1}{2}\ 0\ 0$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $0\ 0\ \frac{1}{2}$, $0\ \frac{1}{2}\ 0$;
 oder in 77: $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$;
 oder in 90: $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$;

46 *O*-Atome in 333: p, p, p ; p, \bar{p}, \bar{p} ; \bar{p}, p, \bar{p} ; \bar{p}, \bar{p}, p ;
 $p + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}, p$; $p + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - p, \bar{p}$; $\frac{1}{2} - p, p + \frac{1}{2}, p$; $\frac{1}{2} - p, \frac{1}{2} - p, p$;
 $p + \frac{1}{2}, p, p + \frac{1}{2}$; $p + \frac{1}{2}, \bar{p}, \frac{1}{2} - p$; $\frac{1}{2} - p, p, \frac{1}{2} - p$; $\frac{1}{2} - p, \bar{p}, p + \frac{1}{2}$;
 $p, p + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}$; $p, \frac{1}{2} - p, \frac{1}{2} - p$; $\bar{p}, p + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - p$; $\bar{p}, \frac{1}{2} - p, p + \frac{1}{2}$.

Die 46 *O*-Atome bilden also ein reguläres Tetraeder um die Atome der Lage 33. Wir verlegen deshalb die 4 *Cl*-Atome in die Lage 33, da es ungereimt wäre, das Zentralatom der Vierergruppe außerhalb der Gruppe anzunehmen, und müssen uns nun für die vier Kationen für eine der Lagen 40, 77 oder 90 entscheiden. Die wahrscheinlichste Annahme ist die Lage 40, dann haben wir nämlich ein Steinsalzgitter vor uns, bei dem sich an Stelle des *Cl*-Ions das ClO_4 -Ion befindet.

Wir legen also unsere 4 *Cl* in die Lage 33, die 4 Kationen in die Lage 40 und die 46 *O*-Atome in 333, und versuchen nun mit Hilfe von Raumbedarfsbetrachtungen den Parameter für die *O*-Lage einzuengen, um später durch Diskussion der Intensitätsverhältnisse einmal die Lage 40 für die Kationen zu beweisen und andererseits den Sauerstoffparameter genauer zu bestimmen.

¹⁾ Bezeichnung der Atomlagen nach der Tabelle von Mark-Rosbaud im Lehrbuche von Mark.

Wir betrachten $\frac{1}{8}$ Elementarkörper. Fig. 2.

In der Figur ist $AB = AD =$ halbe Elementarkörperkante und AG die halbe Raumdiagonale.

In der Fig. 3 ist die halbe Raumdiagonale noch einmal gezeichnet. Sie setzt sich zusammen aus den Stücken AK , KS_1 und GS_1 . (Die Bezeichnung der Atome ist dieselbe wie in der Fig. 2.)

Es ist nun unter der Voraussetzung, daß alle Atome möglichst eng gepackt sind:

$$GS_1 = R_{Cl} + R_O$$

und $KS_1^2 = S_1S_2^2 - KS_2^2.$

Da nun $S_1S_2 = 2 \cdot R_O$

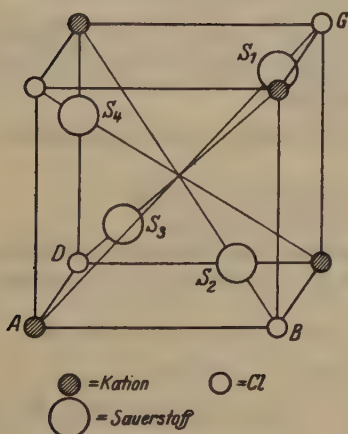


Fig. 2. $\frac{1}{8}$ Elementarkörper.

und $KS_2 = \frac{2}{3}$ der Höhe in dem von den Atomen S_2 , S_3 und S_4 gebildeten gleichseitigen Dreieck ist, so ist:

$$KS_2 = \frac{1}{3} S_1S_2 \cdot \sqrt{3} = \frac{2}{3} R_O \cdot \sqrt{3}.$$

Daraus folgt:

$$KS_1 = 2 \cdot R_O \cdot \sqrt{\frac{2}{3}}.$$

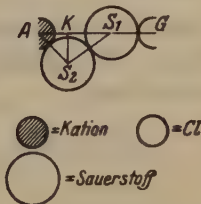


Fig. 3. $\frac{1}{2}$ Raumdiagonale.

Das Stück AK berechnet sich aus

$$\begin{aligned} AK^2 &= AS_2^2 - KS_2^2 \\ &= (R_O + R_{\text{Kation}})^2 - \frac{4}{3} R_O^2. \end{aligned}$$

Die halbe Raumdiagonale ist demnach.

$$\begin{aligned} AG &= GS_1 + KS_1 + AK \\ &= R_{Cl} + R_O + 2 \cdot R_O \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} + \sqrt{R_{\text{Kat}}^2 + 2 \cdot R_{\text{Kat}} \cdot R_O - \frac{1}{3} \cdot R_O^2}. \end{aligned}$$

Der Radius des zweifach negativ geladenen Sauerstoffatoms ist sehr genau bekannt, er ist $1,32 \text{ \AA}$. Setzen wir diesen Wert in unsere Formel ein, so erhalten wir:

$$AG = R_{Cl} + 3,48 + \sqrt{R_{\text{Kat}}^2 + 2,64 \cdot R_{\text{Kat}} - 0,584}.$$

Während die Radien unserer einfach positiv geladenen Kationen bekannt sind — man vergleiche Tabelle 40 —, ist der Radius des siebenfach positiv geladenen Chlors noch nicht bestimmt worden.

Der Parameter der Sauerstofflage ist nun die Projektion der Strecke GS_1 auf die Würfelkante, geteilt durch die Länge a der Kante des Elementarkörpers, also:

$$p = \frac{1}{\sqrt{3} \cdot a} \cdot (R_{Cl} + R_O).$$

Es geht also die Größe R_{Cl} in die Rechnung ein.

Es sind nun zwei extreme Fälle denkbar.

- Die Sauerstoffatome S_1, S_2, S_3 und S_4 sind eng gepackt, ohne daß das gebildete Tetraeder im Mittelpunkt ein Atom enthält, dann ist der Fall der Fig. 3 gegeben.
- Die Sauerstoffatome bilden um das Chloratom G ein möglichst eng gepacktes Tetraeder, und das Cl -Atom ist so klein, daß es in das O -Tetraeder hineinpaßt.

Im Falle a) können wir R_{Cl} mit Hilfe unserer Formel bestimmen, es ist:

$$R_{Cl} = AG - 3,48 - \sqrt{R_{Kat}^2 + 2,64 \cdot R_{Kat} - 0,584}.$$

AG , die halbe Raumdiagonale, ist leicht aus der Elementarwürfelkante zu berechnen. Wir erhalten so eine Reihe von Werten für den Parameter des O -Atoms.

Im Falle b) ist:

$$\begin{aligned} R_{Cl} &= R_O \cdot (\sqrt{\frac{3}{2}} - 1) \\ &= 0,298 \end{aligned}$$

und demnach

$$p = \frac{1}{a} \cdot 0,935.$$

Wir erhalten so eine zweite Reihe von Werten für p .

Tabelle 44.

Substanz	$\frac{1}{2}$ Raum- diagonale	R_{Cl}	p (aus R_{Cl})	$p = \frac{1}{a} \cdot 0,935$
$K-ClO_4$	6,45	0,80	0,464	0,425
NH_4-	6,60	0,88	0,462	0,423
$Li-$	6,62	0,74	0,453	0,423
$Rb-$	6,62	0,75	0,454	0,422
$Cs-$	6,89	0,88	0,459	0,427
$Na-$	6,27	1,03	0,489	0,429
$Ag-$	5,99	0,59	0,460	0,435

Die Tabelle 11 enthält die errechneten Werte. In der ersten Spalte steht der Betrag für die halbe Raumdiagonale, die zweite Spalte enthält die daraus berechneten Werte für R_{Cl} und die dritte Spalte die mit Hilfe dieses R_{Cl} bestimmten O -Parameter. Die letzte Spalte endlich gibt die mit Hilfe der Formel $p = \frac{4}{a} \cdot 0,935$ bestimmten Parameter wieder.

Der wahre Sauerstoffparameter wird also zwischen den Werten der beiden Spalten für p liegen.

In der nun folgenden Intensitätsbetrachtung soll nun einerseits die Lage 40 für unsere Kationen bewiesen, andererseits der Sauerstoffparameter weiter eingeschränkt werden.

Wir vergleichen die Intensitäten der Ebenen (200) s.st., (220) st., (400) sch. und (420) m., bei den Verbindungen $NaClO_4$ und NH_4ClO_4 , und zwar greifen wir diese Verbindungen heraus, weil bei ihnen der Lauefaktor von derselben Größenordnung ist. Setzt man nämlich diesen Faktor gleich der Zahl der Elektronen, so ist er:

$$\begin{aligned} \text{Beim } NaClO_4 \text{ für } Na^{+1} &= 10 \\ & \quad \text{, } Cl^{+7} = 10 \\ & \quad \text{, } O^{-2} = 10 \\ \text{und beim } NH_4ClO_4 \text{ für } NH_4^{+1} &= 10 \\ & \quad \text{, } Cl^{+7} = 10 \\ & \quad \text{, } O^{-2} = 10. \end{aligned}$$

Für die Ebene (200) ist der Strukturfaktor:

$$S = \psi_{Cl} \cdot 4 + \psi_{Kat} \cdot 4 + \psi_0 \cdot 16 \cdot \cos 2\pi \cdot 2p,$$

ψ bedeutet den Lauefaktor.

Für die Ebene (220) ist

$$S = \psi_{Cl} \cdot 4 + \psi_{Kat} \cdot 4 + \psi_0 \cdot 16 \cdot \cos^2 2\pi \cdot 2p,$$

für (400) ist

$$S = \psi_{Cl} \cdot 4 + \psi_{Kat} \cdot 4 + \psi_0 \cdot 16 \cdot \cos 2\pi \cdot 4p$$

und schließlich für (420) ist

$$S = \psi_{Cl} \cdot 4 + \psi_{Kat} \cdot 4 + \psi_0 \cdot 16 \cdot \cos 2\pi \cdot 4p \cdot \cos 2\pi \cdot 2p.$$

In den Figuren 4 und 5 ist nun der Gang der Intensitätsamplitude, d. h. des Produktes aus Lorentz-, Polarisations-, Flächenhäufigkeits- und Strukturfaktors, als Funktion des Parameters p eingetragen worden. Die Intensitätskurve der Fläche (420) tritt zweimal auf, weil ihr Häufigkeitsfaktor in der Raumgruppe T_d^2 doppelt so groß ist wie in T^2 . Vom Temperaturfaktor ist abgesehen und der Lauefaktor aus den oben dargelegten Gründen vernachlässigt worden.

Wir erkennen, daß die tatsächlich beobachtete Intensität, nämlich
 $(200) > (220)$; $(220) > (420)$; $(420) > (400)$

bei NH_4ClO_4 für

$$p = 0,123 - 0,134$$

und bei NaClO_4 für

$$p = 0,129 - 0,134$$

richtig wiedergegeben wird.

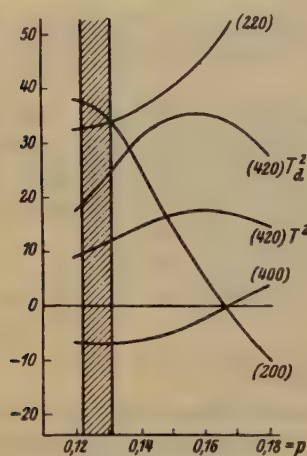


Fig. 4. NH_4ClO_4 .

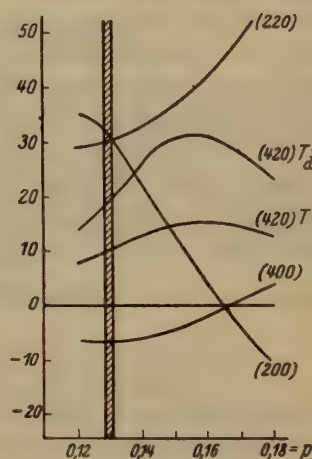


Fig. 5. NaClO_4 .

Daraus folgt einerseits, daß sich unsere Atome tatsächlich in den für sie vorausgesetzten Lagen befinden, weil bei anderer Atomanordnung eine so gute Übereinstimmung zwischen errechneter und beobachteter Intensität nicht zu erreichen ist, andererseits, daß die ClO_4 -Gruppe ein sehr eng gepacktes Tetraeder darstellt, in dessen Mitte sich das Chloratom befindet.

Weiterhin ist es sehr wahrscheinlich, daß die ClO_4 -Gruppe bei der kubischen Modifikation der anderen Perchlorate ebenfalls ein um das Cl-Atom eng gepacktes Tetraeder darstellt. Die von Goldschmidt errechneten Radien unserer Kationen, die ja nur der Ausdruck der Wirkungssphären der betreffenden Ionen sind, müssen also in unserem Falle entsprechend vergrößert werden. Die Ursache ist theoretisch darin begründet, daß die Elongation der ClO_4 -Gruppe, von der wir auf Grund unserer Parameterbestimmung annehmen müssen, daß sie als Ganzes schwingt, wegen ihrer ungleich schwereren Masse im Vergleich zu der des Na- bzw. NH_4 -Ions, mit der Temperatur weniger stark zunimmt als diejenige der angegebenen Kationen.

III. Beschreibung des Übergangs der kubischen in die rhombische Modifikation.

Im vorhergehenden Teile haben wir für die kubische Modifikation unserer Perchlorate die Raumgruppe bestimmt, außerdem die Atomlagen und den Parameter p der Sauerstoffatome festgestellt.

Im folgenden soll nun ein Versuch gegeben werden, den Übergang der kubischen Modifikation in die rhombische zu deuten unter Zugrundelegung der Annahme, daß die Atome möglichst kleine Strecken beim Sprung in die rhombische Modifikation zurücklegen werden.

Die rhombischen Perchlorate kristallisieren in V_h^{16} und gehören wahrscheinlich dem H_2 -Typ an¹⁾. (Die nicht kubischen Formen der Perchlorate von Ag und Na , die einem anderen Typ angehören, betrachten wir hier nicht.)

Danach liegen die 4 Kationen, die 4 Cl - und 8 O -Atome auf den Spiegelebenen und haben demnach die Eigensymmetrie C_2 , während die übrigen 8 O -Atome sich in allgemeiner Lage befinden.

Die O -Atome, deren Lagebestimmung sehr unsicher ist, bilden nach der Bestimmung von James und Wood ein reguläres Tetraeder um das Cl -Atom mit der Kantenlänge $2,7 \text{ \AA}$, das Tetraeder ist aber geneigt, so daß seine Hauptachse, die tetragonale Drehspiegelachse, mit der x -Achse einen Winkel von $100 \pm 10^\circ$ bildet.

Wir wollen nun untersuchen, ob etwa Ebenen der kubischen Modifikation in der rhombischen schon angedeutet sind.

Unsere Meinung geht nun dahin, daß die Ebene

$$(001) \text{ (kubisch) zur Ebene } (001) \text{ (rhombisch)}$$

wird, und die Ebenen

$$(100) \text{ und } (010) \text{ (kubisch) zu Ebenen } (210) \text{ (rhombisch)}$$

werden.

Einen Hinweis auf diese Anschauung erblicken wir einmal in der Tatsache, daß die Ebenen (001) und (210) der rhombischen Modifikation sehr stark reflektieren, wie auch diese Ebenen schon makroskopisch am Kristall zu beobachten sind, dann aber andererseits vor allem darin, daß die kubische a -Achse ungefähr gleich der rhombischen c -Achse und diese

ungefähr gleich $\sqrt{b^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2}$ (rhombisch) ist, wie die Tabelle 12 zeigt.

Die Bezeichnung der Achsen und die Aufstellung ist dabei dieselbe wie die im Strukturbericht gegebene.

1) Literaturangabe siehe Strukturbericht.

Tabelle 12.

Substanz	a (kub.)	c (rhomb.)	$\sqrt{b^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2}$ (rhomb.)
$K-ClO_4$	7,47	7,356	7,20
NH_4-	7,63	7,452	7,43
$Tl-$	7,64	7,572	7,54
$Rb-$	7,65	7,546	7,46
$Cs-$	7,96	7,76	7,80

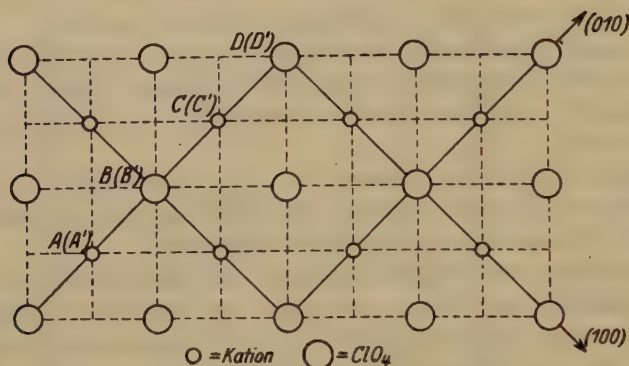
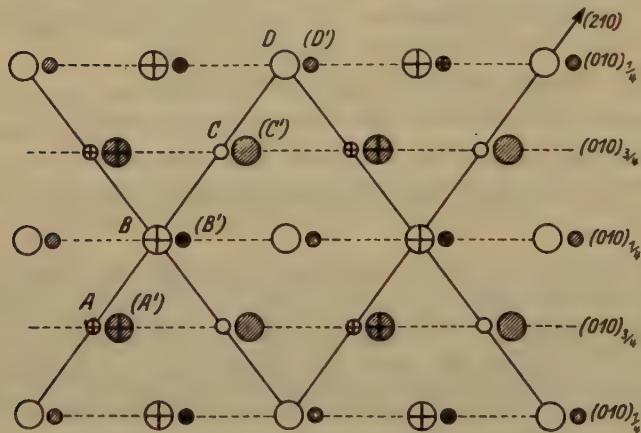


Fig. 6. (004)-Ebene der k. Mod. — — — = Spiegelebenen.



○ = Kation ⊙ = ClO_4 . Die Ionen ⊕ und ⊗ liegen etwa $\frac{1}{6}c$ unter der Zeichenebene, die Ionen ⊙ und ⊗ liegen $\frac{1}{2}c$ bzw. $(\frac{1}{2} + \frac{1}{6})c$ unter der Zeichenebene.

Fig. 7. (004)-Ebene der rh. Mod. — — — = Spiegelebene und — — — = Schnittlinien der Ebene (210) mit der Ebene (004).

Die Fig. 6—9 sollen nun unsere Anschauung näher begründen, und zwar betrachten wir zunächst in den Fig. 6—8 nur die Lage des Kations und der ClO_4 -Gruppe, während wir in der Fig. 9 noch die Lage der

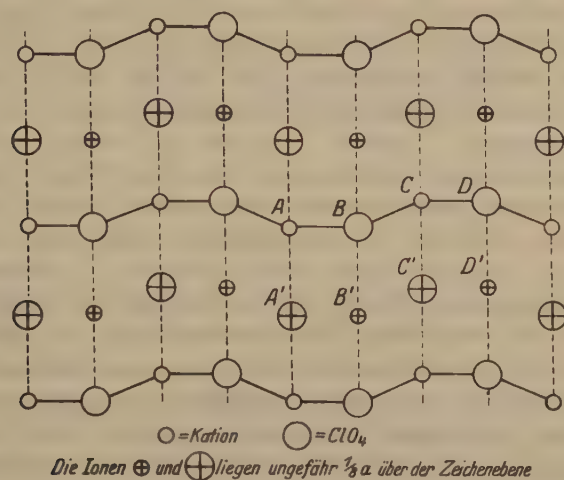


Fig. 8. Projektion der Ebene (210) der rh. Mod. auf die (100)-Ebene.
[Man blickt also parallel zu den Spiegelebenen, — — —, in Richtung der a -Achse, auf die Ebene (210)].

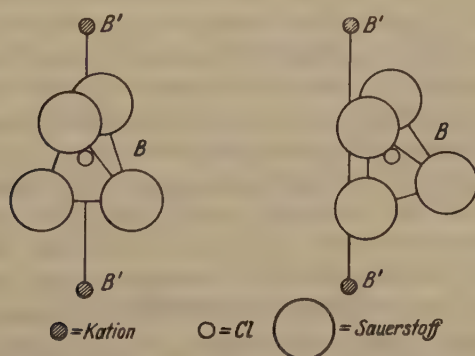


Fig. 9. Kub. Mod.

Rh. Mod.

einzelnen Sauerstoffatome berücksichtigen. Die Fig. 6 zeigt die Netzebene (004) der kubischen Modifikation und die Fig. 7 die Netzebene (004) der rhombischen Modifikation, außerdem ist in dieser Figur die Schnittlinie der Ebene (210) mit der Ebene (004) angedeutet. Die gewählte Symbolik ist am Fuße der einzelnen Figuren gegeben.

Der Unterschied zwischen diesen Netzebenen der beiden Modifikationen besteht also augenscheinlich darin, daß bei der k. Mod. die Ionenreihe $\dots ABCD\dots$ eine gerade Linie bildet, während bei der rh. Mod. die Ionen der Reihe $\dots ABCD\dots$ paarweise, wie z. B. in der Fig. A und B, um etwa $\frac{1}{4}$ in Richtung der c -Achse unter dieser Linie liegen.

Die Fig. 8, die die Projektion der Ebene (240) der rh. Mod. auf die (400) Ebene darstellt, unterscheidet sich von der in der Fig. 6 dargestellten kubischen a -Ebene einmal wiederum dadurch, daß je zwei Ionen der Ionenreihe $\dots ABCD\dots$, in der Fig. A und B, um etwa $\frac{1}{4}$ in Richtung der c -Achse unter der von den Ionen C und D gebildeten Linie sich befinden, und außerdem noch dadurch, daß die Ionenreihe $\dots A'B'C'D'\dots$ um etwa $\frac{1}{4}$ in Richtung der a -Achse über der Ebene liegt.

Der Übergang der kub. Mod. in die rh. Mod. geht also offenbar erstens so vor sich, daß paarweise je zwei Ionen der Reihe $\dots ABCD\dots$, in der Fig. 6 A und B, ungefähr um $\frac{1}{4}$ in Richtung der entstehenden rhombischen c -Achse sich verschieben, und außerdem zweitens so, daß die Ionen der um $\frac{1}{2}a$ darunter liegenden Ionenreihe $\dots A'B'C'D'\dots$, — sie ist in der Fig. 6 nicht gezeichnet, weil sie senkrecht unter der Reihe $\dots ABCD\dots$ liegt, — von der ebenfalls zwei Ionen sich paarweise in der Richtung der entstehenden rhombischen c -Achse verschoben haben, sich ungefähr um $\frac{1}{4}$ in Richtung der neu entstehenden a -Achse bewegen.

Betrachten wir nun die Gesamtbewegung, so zeigt sich, daß die Verschiebungen der Ionen in Spiegelebenen erfolgt sind (wenn wir T_a^2 als Raumgruppe annehmen). Außerdem erkennen wir, daß die rhombische Spiegelebenenschar $(040)\frac{1}{2}$ usw. aus einer Parallelschar von Spiegelebenen der kubischen Modifikation entstanden ist.

Betrachten wir nun die Bewegung der einzelnen Sauerstoffatome.

Die Fig. 9 stellt die Ionenreihe $B'BB'$ (siehe Fig. 9) der rh. Mod., die aus der Ionenreihe $B'BB'$ der kub. Mod. entstehen soll, und diese Ionenreihe $B'BB'$ der kub. Mod. dar. Bei der kub. Mod. liegt die Spiegelebene (440) und bei der rh. Mod. die daraus entstehende Spiegelebene $(040)\frac{1}{2}$ bzw. $(040)\frac{3}{4}$ in der Zeichenebene.

Die Lage der Sauerstoffatome, die, wie wir erwähnten, sehr unsicher ist, ist nach der Angabe von James und Wood gezeichnet, wonach die O-Atome ein reguläres Tetraeder um das Cl-Atom als Mittelpunkt bilden, und dessen Hauptachse, die tetragonale Drehspiegelachse, mit der a -Richtung einen Winkel von $100 \pm 40^\circ$ bildet.

Der Parameter des Cl-Atoms ist etwa $\frac{1}{4}$ in der a -Richtung und etwa $\frac{1}{4}$ in der c -Richtung.

Der Übergang der kub. Mod. in die rh. Mod. ist also so zu denken, daß sich zunächst das ClO_4 -Tetraeder um die Beträge und in der Richtung der angegebenen Parameter in der Spiegelebene verschiebt. Außerdem kann sich nun das Tetraeder in der Spiegelebene um eine senkrecht zu dieser Ebene stehende Achse drehen. Ob diese Drehung überhaupt erfolgt, und wie groß der Betrag der Drehung ist, kann nur eine genaue Kenntnis der Sauerstofflage der rh. Mod. erbringen.

Zusammenfassend können wir sagen, daß bei der Umwandlung der kub. Mod. in die rh. Mod. nur eine geringe Verschiebung der Ionen und zwar um die angegebenen Beträge erfolgt. Außerdem, wenn wir von der Raumgruppe T_d^2 ausgehen, geht diese Verschiebung in einer parallelen Schar von Spiegelebenen vor sich, die damit zur Spiegelebenenschar $(010)\frac{1}{4}$ usw. der Raumgruppe V_h^{16} wird.

Im Sinne der eingangs gestellten Aufgabe, nämlich zu untersuchen, wie die kristallographische Gleichwertigkeit der O-Atome bei der Umwandlung in die niedriger symmetrische Modifikation verloren geht, können wir also feststellen, daß in unserem Falle die kristallographische Ungleichwertigkeit durch die Verschiebung des ClO_4 -Tetraeders in einer Parallelschar von Spiegelebenen der kubischen Modifikation zustande kommt.

Ob nun aber in allen Fällen die Umwandlung einer hochsymmetrischen Modifikation in eine niedriger symmetrische in ähnlicher Weise vor sich geht, vermag nur eine umfassende Untersuchung vieler polymorpher Substanzen zu ergeben. Dann erst kann zur Formulierung allgemein gültiger Gesetze geschritten und eventuell eine Zusatzhypothese zur Weissenbergschen Theorie gefunden werden, die über die kristallographische Gleich- bzw. Ungleichwertigkeit bei vorhandener chemischer Gleichwertigkeit Aussagen machen kann.

Zusammenfassung.

Für die kubische Modifikation des Perchlorats wurde die Raumgruppe T_d^2 bzw. T^2 röntgenographisch bestimmt.

Die Werte für die Größe der Elementarkörperkanten sowie die daraus errechneten Dichten sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Das Gitter ist ein Ionengitter mit Steinsalztypus.

Für die Verbindungen NH_4ClO_4 und NaClO_4 wurde gezeigt, daß die ClO_4 -Gruppe ein eng gepacktes Tetraeder bildet, in dessen Mitte sich das Cl-Atom befindet.

Es wurde außerdem eine Beschreibung des Überganges der kubischen Modifikation in die rhombische gegeben, unter Zugrundelegung der verständlich erscheinenden Annahme, daß die Ionen möglichst kurze Wege zurücklegen; hierbei finden sich gewisse Spiegelebenen der kubischen Modifikation in der rhombischen wieder.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danken wir an dieser Stelle für die leihweise Überlassung von Apparaten, insbesondere eines rotierenden Hochspannungsgleichrichters und einer Metallröntgenröhre nach Selmayr-Ott.

Eingegangen am 23. Juni 1930.

5. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und zur Genese der natürlichen Eisensulfate XIV.

Von

Rudolf Scharizer in Graz.

Inhalt.

25. Zur Genese des Römerites.

§ 122.	Vorarbeiten	67
§ 123.	Das Verhalten eines Gemenges von Rhomboklas und verstäubtem Eisenvitriol in feuchter Luft	61
§ 124.	Das Verhalten einer wässrigen Römeritlösung beim Abdunsten	71
§ 125.	Das Verhalten einer mit Eisenvitriol und Rhomboklas gesättigten Lösung	70
§ 126.	Das Verhalten einer Lösung von Römerit und Rhomboklas bei Verdunsten	72
§ 127.	Die Löslichkeit des Römerites in schwefelsäurehaltigem Wasser.	73
§ 128.	Rhomboklas und Schwefelsäure als Lösungsgenossen	75
§ 129.	Verhalten einer Römeritlösung mit Eisenvitriol und Schwefelsäure als Lösungsgenossen	77
§ 130.	Die Einwirkung einer Rhomboklaslösung auf festen Eisenvitriol	78
§ 131.	Die Löslichkeit des Römerites in einer Rhomboklaslösung	80
§ 132.	Das Verhalten des Römerites in feuchter Luft	84
§ 133.	Ergebnisse	82

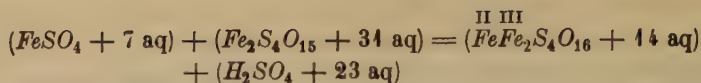
26. Zur Voltaitfrage.

§ 134.	Versuche zwecks künstlicher Darstellung des Voltaites	82
§ 135.	Die chemische Zusammensetzung der Voltaite und ihre stöchiometrische Deutung	83
§ 136.	Ergebnisse	87

Zur Genese des Römerites.

§ 122. **Vorarbeiten.** In einer früheren Arbeit (diese Zeitschrift 37, 53. 1903) habe ich mitgeteilt, daß man jederzeit Römerit erhalten kann, wenn man ein Gemenge von Eisenvitriol und Rhomboklas in feuchter Luft sich selbst überläßt und Sorge trägt, daß die sich bildende Mutterlauge abfließen kann.

Die Bildung des Römerites wird dadurch eingeleitet, daß in feuchter Luft der Rhomboklas Wasser anzieht und zerfließt (diese Zeitschrift 56, 358. 1924). Die so entstehende Lösung hat die Zusammensetzung $[(Fe_2S_4O_{15} + 9 aq) + 22 H_2O]$ und diese Lösung wirkt nun nach der Gleichung:



auf den Eisenvitriol ein. Es entsteht Römerit und eine Abtropfflüssigkeit, in der neben Schwefelsäure auch Ferro- und Ferrisulfat gelöst ist.

In der damals (1903) analysierten Abtropfflüssigkeit war das Verhältnis $FeO : Fe_2O_3 : SO_3 = 4 : 4,36 : 25,72$ oder das Verhältnis Römerit : Rhomboklas : ungebundener Schwefelsäure gleich $4 : 3,36 : 3,28$.

§ 123. Das Verhalten eines Gemenges von Rhomboklas und verstäubtem Eisenvitriol in feuchter Luft. Die Tatsache, daß in Chile Römerit mit körnigem Szomolnokit (Ferropallidit) zusammen sich findet (diese Zeitschrift 37, 547. 1903), veranlaßte mich zu folgenden Versuchen.

a) Verstäubter Eisenvitriol, also $[FeSO_4 + \text{aq}]$, wurde mit Rhomboklas innig gemengt auf einem Glastrichter feuchter Luft ausgesetzt. Der verstäubte Eisenvitriol regenerierte sich auf Kosten der sich bildenden Rhomboklaslösung zu Ferrosulfatheptahydrat und gleichzeitig entstanden im Eisenvitriol gelbe Knötchen, die ganz das Aussehen einer eingetrockneten Copiapitlösung hatten. Rötung der Masse, die auf Römeritbildung hindeuten würde, trat nicht ein.

Die Abtropfflüssigkeit hatte die Zusammensetzung der Analyse 4. Das molekulare Verhältnis von $FeO : Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O$ war gleich $4 : 2,03 : 40,12 : 66,90$ oder $FeSO_4 : Fe_2S_4O_{15} : H_2SO_4 = 4 : 2,03 : 1$.

	Analyse 4		Analyse 2	
	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.
SO_3	33,75	0,4219	22,79	0,2846
Fe_2O_3	13,66	0,0855	8,31	0,0520
FeO	3,00	0,0447	2,26	0,0344
H_2O	49,59	2,7550	66,54	3,6970
	100,00		100,00	

b) Bei einem anderen Versuche wurde auf dem Glastrichter der Rhomboklas über den verstäubten Eisenvitriol geschichtet und das Ganze der feuchten Luft ausgesetzt. Der Rhomboklas zerfloß, der darunterliegende Eisenvitriol regenerierte sich auf Kosten des Wassergehaltes der Rhomboklaslösung, und in den obersten Schichten der Vitriolmasse erschienen wieder die schon oben erwähnten gelben Knötchen. An der Grenze zwischen Ferro- und Ferrisulfat war eine geringe Römeritbildung zu beobachten.

Aus der Abtropfflüssigkeit hatte sich während des Prozesses Eisenvitriol und etwas Römerit abgeschieden. Deshalb wurde die Abtropf-

flüssigkeit solange verdünnt, bis aller Eisenvitriol gelöst war, und in diesem Zustande analysiert (Analyse 2).

Das Verhältnis von $FeO : Fe_2O_3 : SO_3$ ist hier 1 : 1,66 : 9,06 oder $FeSO_4 : Fe_2S_4O_{15} : H_2SO_4 = 1 : 1,66 : 1,42$.

Bemerkenswert ist, daß trotz der verschiedenen Versuchsanordnungen das molekulare Verhältnis zwischen $FeSO_4$ und $Fe_2S_4O_{15}$ in beiden Analysen nahezu das gleiche ist, nämlich 1 : 3,02 in Analyse 1 und 1 : 3,06 in Analyse 2.

Das Auftreten der gelben weichen Knötchen im regenerierten Eisenvitriol, oder an der Grenze desselben gegen den Rhomboklas bei fehlender Römeritbildung erklärt sich folgendermaßen:

Die sich durch die Verflüssigung des Rhomboklases in feuchter Luft bildende Lösung hat, solange noch fester Rhomboklas gegenwärtig ist, die konstante Zusammensetzung $[(Fe_2S_4O_{15} + 9 aq) + 22 H_2O]$. Wenn sich nun der verstäubte Eisenvitriol auf Kosten dieser Lösung regeneriert, so kann die Konzentration durch den Wasserentzug infolge der Regenerierung des Eisenvitriols so erhöht werden, daß sich das Ferrisulfat wird abscheiden müssen, und dies kann nur als Copiapit geschehen, wie in früheren Arbeiten gezeigt worden ist. Der Copiapit ist aber nur so lange bestandfähig, als noch verstäubter Eisenvitriol zugegen ist. Ist dieser verschwunden oder ist kein fester Rhomboklas mehr im Gemenge vorhanden, so wird, wie ebenfalls am angegebenen Orte gezeigt wurde, der Wassergehalt der Rhomboklaslösung vermehrt, und der Copiapit kann wieder aufgelöst werden. Bei der Abscheidung des Copiapites wird aber auch Schwefelsäure frei. Diese ungebundene Schwefelsäure erhöht dann den Schwefelsäuregehalt der Abtropfflüssigkeit über das Normalverhältnis $[(xFeO + yFe_2O_3) : (x + 4y)SO_3]$.

Wenn daher in der Natur eine Rhomboklaslösung mit Szomolnokit zusammentreffen würde, so würde sich nicht unmittelbar Römerit bilden, sondern es würde derselben immer eine Rückbildung des Szomolnokites in Eisenvitriol vorausgehen. Es kann daher die in Chile beobachtete Paragenese «Römerit-Szomolnokit» keine ursprüngliche sein.

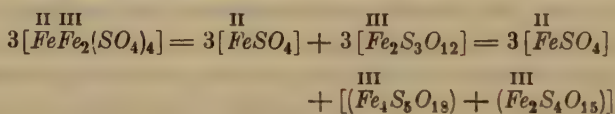
Dies Ergebnis war im gewissen Sinne schon von vornherein zu erwarten, wenn man den Römerit, der Wernerschen Koordinationstheorie entsprechend, als saures Salz der Ferrobasis $[(HO)_2Fe + 6 aq]$ mit der komplexen Ferrischwefelsäure $\{H_4[Fe(HO)_2(SO_4)_4 + 6 aq]\}$ auffaßt. Zugunsten dieser Auffassung kann auch die von der normalen Farbe der Ferro- und Ferriverbindungen abweichende rote Farbe des Römerites, sowie auch die Farben anderer Ferrisulfate (violett) gedeutet werden.

Die oben angegebene Paragenese zwischen Szomolnokit und Römerit kann, zumal offenkundig der Römerit den Szomolnokit umgibt, nur so

erklärt werden, daß man annimmt, die ursprüngliche Paragenese Römerit und Eisenvitriol sei nach ihrer Bildung Temperaturen zwischen 63°, der Temperatur, bei welcher sich auch in Lösungen das Ferrosulfattetrahydrat in das Ferrosulfatmonohydrat umwandelt, und 75°, bei welcher der Römerit sein Kristallwasser abzugeben beginnt, ausgesetzt gewesen. An ein nachträgliches Verstäuben des Eisenvitriols ist nicht zu denken, weil diesem die Gestalt und das Aussehen der Szomolnokitkörner widerspricht.

§ 124. Das Verhalten einer wässerigen Lösung von Römerit beim Abdunsten. Die Paragenese Szomolnokit-Römerit aus Chile, wo der Römerit die klaren Szomolnokitkörner umhüllt und verkittet, weist auf eine Bildung des Römerites durch Einwirken einer Ferrisulfatlösung auf festen Eisenvitriol hin. Die andern natürlichen Römeritvorkommen zeigen aber keine Spuren eines derartigen Vorganges. Es ist daher anzunehmen, daß auch der Römerit, wie alle anderen Eisensulfate, aus wässerigen Lösungen auskristallisieren kann.

Nun liefert eine reine wässerige Römeritlösung beim Eintrocknen nie mehr Römerit, sondern es kristallisiert immer zuerst Eisenvitriol aus, und der Rest liefert den bekannten gelben Brei, der beim völligen Eintrocknen nach der Gleichung:



in Copiapit und Rhomboklas zerfällt.

Höchstens ganz am Schlusse können einige winzige Pünktchen von rotem Römerit erscheinen. Eine völlige Rückbildung des Gemenges zu Römerit findet nicht statt.

§ 125. Das Verhalten einer mit Eisenvitriol und Rhomboklas gesättigten Lösung beim Abdunsten. Obiger Versuch könnte die Meinung erwecken, daß der Römerit nur deshalb nicht entstand, weil die zur Umwandlung des Copiapites in Rhomboklas notwendige Schwefelsäure fehlte.

Um nun hierfür einen Beweis zu erbringen, habe ich eine an Eisenvitriol und Rhomboklas gesättigte Lösung hergestellt und zwar dadurch, daß ich Eisenvitriol und Rhomboklas in einer Glasschale der Einwirkung feuchter Luft aussetzte. Sobald aller Rhomboklas verschwunden und nur mehr Eisenvitriol in fester Form vorhanden war, wurde die Lösung filtriert und zum Abdunsten hingestellt.

Die Lösung hatte nachstehende Zusammensetzung:

	Analyse 3		Austeilung		
	%	Mol.-Quot.	Eisenvitriol	Rhomboklas	Lösungswasser
SO_3	26,54	0,3315	420	2880	—
Fe_2O_3	11,64	0,0720	—	720	—
FeO	3,02	0,0420	420	—	—
H_2O	58,80	3,2649	2940	6480	2,3229
	100,00		44,68 %	46,23 %	44,94 %

Das molekulare Verhältnis von Eisenvitriol zu Rhomboklas und Lösungswasser ist 4 : 1,71 : 52,59.

Dabei errechnet sich ein kleiner 0,45% betragender Überschuß an SO_3 .

Als nun diese Lösung, die einen Überschuß von Rhomboklas über den zu erwartenden Römerit von 19,26% aufwies, zum Kristallisieren hingestellt wurde, bildete sich wieder kein Römerit.

Ich wiederholte den Versuch nach einigen Monaten in etwas geänderter Form. Es wurde nämlich zuerst in einem Wägefläschchen eine konzentrierte Rhomboklaslösung hergestellt, die noch Rhomboklas als Bodenkörper enthielt. Dann wurde in diese Lösung ein Goochtiigel eingehängt, in dem nach und nach grobkörniger Eisenvitriol in kleinen Mengen gegeben wurde. Als sich nach mehrwöchentlichem Stehen kein Eisenvitriol mehr löste, wurde ein Teil der filtrierten Lösung analysiert, der andere Teil im Wägefläschchen abdunsten gelassen. Die Zusammensetzung der Lösung gibt Analyse 4 wieder.

	Analyse 4		Austeilung			
	%	Mol.-Quot.	Eisenvitriol	Rhomboklas	H_2SO_4	Lösungswasser
SO_3	25,57	0,3492	433	2660	99	—
Fe_2O_3	10,63	0,0665	—	665	—	—
FeO	3,11	0,0433	433	—	—	—
H_2O	60,70	3,3704	3034	5985	99	24589
	100,00		42,04 %	42,70 %	0,97 %	44,30 %

Bei der Aufteilung der Bestandteile auf Eisenvitriol und Rhomboklas ergibt sich hier ein 0,97% betragender Überschuß von Schwefelsäure, der nur davon herrühren konnte, daß der verwendete Rhomboklas nicht ganz frei von ungebundener Schwefelsäure war.

Auch sonst zeigen die Analysen 3 und 4 Unterschiede. Was aber in beiden Analysen gleich ist, ist das Molekularverhältnis von $FeSO_4$: ($Fe_2S_4O_{15} + H_2SO_4$), das in Analyse 3 gleich 4 : 1,71, bei Analyse 4 gleich 4 : 1,77 ist.

Als nun die Lösung 4 im Wägefläschchen eintrocknete, entstand wieder der gelbe Copiapitbrei, in dem aber makroskopisch keine Eisenvitriol-ausscheidungen wahrzunehmen waren. Dieser Copiapit wandelte sich nachträglich unter Volumsverminderung in Rhomboklas um und in den dabei entstehenden Hohlräumen sammelte sich eine Mutterlauge an. Auch wurden nun deutlich blaugrüne Eisenvitriolkriställchen sichtbar. Aber noch bevor aller Copiapit verschwunden war, begann die Römeritbildung, und als ich nach den Ferien 1929 den Fläschcheninhalt wieder besah, war aller Eisenvitriol verschwunden und der Inhalt bestand nur aus Römerit, Rhomboklas und etwas Flüssigkeit, wahrscheinlich Schwefelsäure, die mit dem Wasserdampfgehalt der Luft ins Gleichgewicht gekommen war.

Nach einem früheren Versuche (diese Zeitschrift 46, 450. 1909, Anmerkung) entspricht die Zusammensetzung einer mit der Luft ins Gleichgewicht stehenden Schwefelsäure der Formel $[H_2SO_4 + 7,75 \text{ aq}]$.

Somit würde sich der Kristallisationsvorgang im Wägefläschchen folgendermaßen darstellen:

$$\text{Aus } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Copiapit} & 34,73 \% \\ \text{Rhomboklas} & — \\ \text{Römerit} & — \\ \text{Eisenvitriol} & 42,04 \% \\ H_2SO_4 + 7,75 \text{ aq} & 26,04 \% \\ \text{Lösungswasser} & x \end{array} \right\} \text{ wurden } \left\{ \begin{array}{ll} — & \\ 42,70 \% & \\ — & \\ 42,04 \% & \\ 2,35 \% & \\ x' & \end{array} \right\} \text{ und dann } \left\{ \begin{array}{ll} — & \\ 44,97 \% & \\ 34,76 \% & \\ — & \\ 42,63 & \\ x'' & \end{array} \right\}$$

Es gewinnt also den Anschein, als ob die Verschiedenheit der Endergebnisse dieses und des vorhergehenden Versuches nur auf den geringen Überschuß an ungebundener Schwefelsäure im letztgenannten Falle zurückzuführen sei, welcher den Anstoß zur Bildung des Römerites aus Eisenvitriol und Rhomboklas gab.

§ 126. Verhalten einer Lösung von Römerit und Rhomboklas beim Verdunsten. Eine reine wässrige Lösung von Römerit spaltet sich in $[FeSO_4]$ und $[Fe_2S_3O_{12}]$. Es wäre nun möglich, daß die Gegenwart einer genügenden Menge von Rhomboklas die Spaltung des Römeritmoleküles in einer konzentrierten Lösung zu verhindern vermöchte. Zu diesem Behufe setzte ich Rhomboklas und Römerit gleichzeitig in einer Schale der Einwirkung feuchter Luft aus. Als sowohl der Römerit, als auch der Rhomboklas aufgelöst waren, wollte ich die Lösung analysieren. Doch über Nacht war aus der Lösung Eisenvitriol auskristallisiert.

Die Zusammensetzung der zurückgebliebenen Mutterlauge gibt nachstehende Analyse 5 wieder.

	Analyse 5		in der Lösung waren verblieben			auskristallisiert war	ursprünglich enthielt die Lösung		Austeilung		
	%	Mol.-Quot.	$Fe_2S_4O_{15}$	$Fe_2S_3O_{12}$	$FeSO_4$	$FeSO_4$	%	Mol.-Quot.	Römerit	Rhomboklas	Lösungswasser
SO_3	24,97	0,3149	760	4974	388	269	25,24	0,3455	2444	708	—
Fe_2O_4	43,52	0,0847	190	657	—	—	42,58	0,0788	644	477	—
Fe_2O	2,79	0,0388	—	—	388	269	4,39	0,0644	644	—	—
H_2O	58,72	3,2595	—	—	—	4083	57,79	3,2405	8554	4593	22158
	100,00						100,00		49,43%	44,36%	3951%

Aus dem beobachteten Molekularverhältnis $Fe_2O_3 : SO_3$ — dasselbe soll doch 1 : 4 sein — kann man, da sich der molekulare Gehalt an Fe_2O_3 nicht geändert hat, den ursprünglichen Gehalt an FeO berechnen und auf diesem Wege erfahren, wieviel Eisenvitriol auskristallisiert ist. Es berechnet sich die Menge des Eisenvitriols, welcher der Lösung entzogen wurde, auf fast genau $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Ferrogehaltes der Lösung.

Die berechnete Zusammensetzung der Lösung vor der Ausscheidung des Eisenvitriols ist gleichfalls in der vorstehenden Tabelle angegeben. Darnach enthielt dieselbe ursprünglich:

49,42 % Römerit, 44,36 % Rhomboklas und 39,54 % Lösungswasser, oder in 100 Teilen Wasser waren enthalten: 424,37 Teile Römerit und 28,77 Teile Rhomboklas.

Wenn man aber annimmt, daß auch schon in der ursprünglichen Lösung das Römeritmolekül zerfallen war, so wären in derselben ursprünglich 46,99 % Eisenvitriol gelöst gewesen.

Als nun die Mutterlauge (Analyse 5) eindunstete, schied sich wieder etwas Eisenvitriol in winzigen Kristallen ab, die sich im Endprodukt durch die Verstäubungserscheinungen verrieten. Die Hauptmasse selbst wurde wieder zu dem bekannten gelben Brei, in dem beim völligen Eintrocknen wieder Rhomboklasknoten erschienen. Römerit in roten Tupfen von kaum 0,5 mm Durchmesser wurden nur in einem einzigen Rhomboklasknötchen sichtbar.

Aus diesem Versuch folgt, daß ein Überschuß von Rhomboklas in der Lösung den Zerfall des Römeritmoleküles nicht zu verhindern vermag.

§ 127. Die Löslichkeit des Römerites in schwefelsäurehaltendem Wasser. Schon vor 40 Jahren habe ich den Versuch gemacht, die

Löslichkeit des Römerites im schwefelsäurehaltenden Wasser zu ermitteln. Aus einer solchen Lösung schied sich über die Ferien Rhomboklas ab. Im darauffolgenden Winter erschienen in der weißen Rhomboklasmasse vereinzelt rote Knötchen von Römerit, und eines Tages war der ganze Bodenkörper in eine feinkörnige Masse von Römerit umgewandelt worden.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß der Römerit im Gegensatz zu Rhomboklas in Alkohol sehr schwer löslich ist, trennte ich den Bodenkörper von der Mutterlauge durch Druckfiltration und wusch ihn dann mit Alkohol.

Die Analyse des Bodenkörpers, die unter Analyse 6 wiedergegeben ist, zeigt, daß der Bodenkörper fast reiner Römerit war.

Die Zusammensetzung der Mutterlauge gibt Analyse 7 wieder. Verteilt man die Bestandteile der Mutterlauge auf Römerit und Rhomboklas, so ergibt sich, daß, obwohl nur Römerit gelöst worden war, eine beträchtliche Menge Rhomboklas vorhanden ist. Es muß also ein Teil des Ferroeisens des Römerites während des Versuches in Ferrieisen übergegangen sein.

	Analyse 6			Analyse 7 und Austeilung					
	%	Mol.-Quot.	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.	Römerit	Rhomboklas	H ₂ SO ₄	Lösungswasser
SO ₃	40,44	0,5047	4,47	28,25	0,3528	260	840	2428	—
Fe ₂ O ₃	19,67	0,4232	4,02	4,40	0,0275	65	210	—	—
FeO	8,68	0,4208	4	0,47	0,0065	65	—	—	—
H ₂ O	34,24	4,7346	44,36	66,88	3,7422	940	4890	2428	34894
	100,00			100,00		5,23%	43,40%	23,82%	57,46%

Die Menge des verschwundenen Ferroeisens läßt sich natürlich nicht berechnen, da weder die Menge des aufgelösten Römerites, noch die des neuerlich abgeschiedenen, sowie die Gesamtmenge der Mutterlauge bekannt sind. Sie muß aber, nach dem Verlaufe des Kristallisationsvorganges zu urteilen, so groß gewesen sein, daß bei der bestehenden Schwefelsäurekonzentration der Rhomboklas früher den Sättigungsgrad erreichte, als der Römerit die für ihn notwendige Bildungsbedingungen. Erst als das Ferroeisen die für die Römeritbildung notwendige Konzentration erreicht hatte, vollzog sich die Umwandlung des Rhomboklasses in Römerit.

Vor einem Jahre wiederholte ich den Versuch. Ich trug in schwefelsäurehaltendes Wasser solange Römerit ein, bis er sich nimmer löste. Die gesättigte Lösung hatte die nachstehende Zusammensetzung (Analyse 8).

	Analyse 8		Austeilung			
	%	Mol.-Quot.	Römerit	Rhomboklas	H_2SO_4	Lösungswasser
SO_3	27,65	0,3454	4546	36	1902	—
Fe_2O_3	6,20	0,0388	379	9	—	—
FeO	2,72	0,0379	379	—	—	—
H_2O	63,43	3,5207	5306	84	1902	27948
	100,00		30,47%	0,58%	48,66%	50,29%

Man sieht auch hier, daß trotz der kurzen Zeit, welche die Auflösung in Anspruch nahm, eine geringfügige Oxydation des Ferroeisens des Römerites stattgefunden hat.

Wenn man diese Oxydation berücksichtigt, so enthielt diese an Römerit gesättigte Lösung 30,96% Römerit, 48,77% H_2SO_4 und 50,27% Wasser, oder auf 100 Teile Wasser kamen 60,99 Teile Römerit und 37,34 Teile H_2SO_4 .

Als diese Römeritlösung verdunstete, schied sich wieder zuerst Rhomboklas aus, der später gleichfalls zu Römerit wurde, wie im vorhergehenden Versuch.

Um nun zu erfahren, wie weit die Oxydation des Römerit-Ferroeisens während des Abdunstungsvorganges gediehen war, löste ich den ganzen Niederschlag wieder auf und die Zusammensetzung dieser Lösung gibt Analyse 9 wieder.

	Analyse 9		Austeilung			
	%	Mol.-Quot.	Römerit	Rhomboklas	H_2SO_4	Lösungswasser
SO_3	27,66	0,3455	4360	260	4835	—
Fe_2O_3	6,47	0,0405	340	65	—	—
FeO	2,44	0,0340	340	—	—	—
H_2O	63,44	3,5213	4760	585	4835	28033
	100,0		37,33%	4,16%	48,00%	50,50%

Durch Zufall hatte die neuhergestellte Lösung die gleiche Konzentration wie die Lösung 8. Die Oxydation des Ferroeisens war während der Abdunstung fortgeschritten und zwar war nahezu der dritte Teil des Ferroeisens in Ferrieisen übergegangen.

§ 128. Rhomboklas und Schwefelsäure als Lösungsgenossen. Die in einer konzentrierten schwefelsauren Römeritlösung stets einsetzende teilweise Oxydation des Ferroeisens könnte auch darin seinen Grund haben, daß die Stabilität des Römerites in einer solchen Lösung durch die Gegenwart von Rhomboklas erhöht würde.

Ich habe daher, um den allfälligen Einfluß des Rhomboklases in dieser Hinsicht festzustellen, eine konzentrierte Lösung von Römerit und Rhomboklas in schwefelsäurehaltendem Wasser hergestellt und dann die Lösung sich selbst überlassen. Die Lösung, deren ursprüngliche Zusammensetzung Analyse 10 wiedergibt, befand sich in einem ungefähr 5 cm weitem Glase und war ganz undurchsichtig. Im Verlaufe des Kristallisationsaktes wurde die Lösung noch zweimal analysiert (Analysen 11 und 12).

	Analyse 10		Analyse 11		Analyse 12	
	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.
SO_3	33,05	0,4128	31,84	0,3976	32,08	0,4007
Fe_2O_3	9,38	0,0587	7,73	0,0484	6,83	0,0428
FeO	4,92	0,0267	0,99	0,0138	0,29	0,0040
H_2O	55,65	3,0896	59,44	3,2995	60,80	3,3749
	100,00		100,00		100,00	

Wenn man nun, wie es in nachstehender Tabelle geschehen ist, die Bestandteile der Analysen auf Römerit, Rhomboklas, freie Schwefelsäure und Lösungswasser aufteilt, so zeigt sich vorerst, daß in den Analysen 11 und 12 das Verhältnis des Rhomboklases zur ungebundenen Schwefelsäure nahezu gleich ist, nämlich: 1 : 5,928 in Analyse 11 und 1 : 5,915 in Analyse 12. Daß dieses Verhältnis in Analyse 12 etwas geringer ist als in Analyse 11, würde darauf hinweisen, daß trotz des Überschusses an Rhomboklas doch noch Römerit-Ferroeisen der Oxydation anheimfiel.

	Analyse 10				Analyse 11				Analyse 12			
	Römerit	Rhomboklas	H_2SO_4	Lösungswasser	Römerit	Rhomboklas	H_2SO_4	Lösungswasser	Römerit	Rhomboklas	H_2SO_4	Lösungswasser
SO_3	4068	4280	4780	—	552	4384	2044	—	460	4552	2295	—
Fe_2O_3	267	320	—	—	438	346	—	—	40	388	—	—
FeO	267	—	—	—	438	—	—	—	40	—	—	—
H_2O	3738	2880	4780	22498	4932	3444	2044	25908	560	3492	2295	27404
	21,47%	20,55%	17,46%	40,52%	11,10%	22,22%	20,02%	46,67%	3,22%	24,91%	22,51%	49,36%

Bei Analyse 10 ist dieses Verhältnis 1 : 5,53. Es hat sich also während des Überganges von 10 auf 11 die Menge der freien Schwefelsäure vermehrt, was nur durch die Annahme, daß sich in dieser Zeit auch etwas

Rhomboklas abgeschieden hat, eine Erklärung finden kann. Für diese Annahme läßt sich auch der rechnerische Nachweis erbringen.

Berechnet man nämlich die Analyse 11 unter der Annahme, der Molekularquotient der ungebundenen Schwefelsäure sei statt 2044 nur 1780, wie in Analyse 10, und subtrahiert man die so erhaltenen Werte von denen der Analyse 10, so erhält man die molekulare Zusammensetzung des auskristallisierten Bodenkörpers. Dabei ergibt sich, wie nachstehende Tabelle zeigt, tatsächlich ein 4,16% betragender Gehalt des Bodenkörpers an Rhomboklas.

	auf 1750 Moleküle H_2SO_4 umgerechnete Analyse 11					Analyse 10	Differenz 10—11		Austeilung des Bodenkörperrestes	
	H_2SO_4	Rhomboklas	Römerit	Lösungswasser	Summe		Bodenkörper		Römerit	Rhomboklas
SO_3	1750	1208	480	—	3438	4428	690		588	72
Fe_2O_3	—	302	120	—	422	587	165		147	18
FeO	—	—	120	—	120	267	147		147	—
H_2O	1750	1718	1680	22616	27764	30896	3132		2058	162
									11,82%	4,16%

Bei dieser Austeilung ergibt sich ein Abgang von 0,24% SO_3 und von 1,64% H_2O . Letzterer ist zweifelsohne auf Rechnung der Verdunstung zu setzen.

Dieses rechnerische Ergebnis bestätigt auch die Analyse des Bodenkörpers.

§ 129. Verhalten einer Römeritlösung mit Eisenvitriol und Schwefelsäure als Lösungsgenossen. Durch das Auskristallisieren des Römerites war die Lösung des vorhergehenden Versuches bedeutend lichter und durchsichtig geworden. Als ich dann wieder die Lösung (Analyse 12) mit Eisenvitriol sättigte, — es geschah dies dadurch, daß ich einen Goochtiigel in die Lösung frei eintauchen ließ und in diesen Stücke von Eisenvitriol gab — wurde die Lösung wieder undurchsichtig. Dieser Farbenwechsel hängt also mit der Zunahme der Römeritmoleküle in der Lösung zusammen.

Bald begann sich wieder feinstkörniger Römerit auszuscheiden. Diese Lösung wurde wieder zu zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten analysiert. Die Ergebnisse enthält nachstehende Tabelle.

In beiden Mutterlaugen ist das Verhältnis des überschüssigen Eisenvitriols zur ungebundenen Schwefelsäure molekular genommen gleich 1:33 und das Verhältnis von (H_2SO_4) :Lösungswasser ist 1:9,6 in Analyse 13 und 1:9,55 in Analyse 14.

	Analyse 43		Austeilung				Analyse 44		Austeilung			
	%	Mol.-Quot.	Römerit	Eisenvitriol	H_2SO_4	Lösungswasser	%	Mol.-Quot.	Römerit	Eisenvitriol	H_2SO_4	Lösungswasser
SO_3	32,65	0,4078	4548	74	2456	—	32,30	0,4034	4304	80	2650	—
Fe_2O_3	6,48	0,0387	387	—	—	—	5,21	0,0326	326	—	—	—
FeO	3,34	0,0464	387	74	—	—	2,92	0,0406	326	80	—	—
H_2O	57,86	3,2417	5448	548	2456	23725	59,57	3,3067	4564	560	2650	25293
	100,00		34,42%	2,05%	24,09%	42,74%	100,00		26,24%	2,24%	25,99%	43,56%

Die Menge des von der Mutterlauge 42 wieder aufgelösten Eisenvitriols findet man, wenn man in Analyse 42 den Molekularquotienten für Fe_2O_3 d. i. 428 dem Molekularquotienten 387 für Fe_2O_3 in Analyse 43, gleichsetzt und auf Grund dieser Basis die Molekularquotienten für SO_3 und FeO berechnet. Man erhält dann untenstehende Werte, aus denen folgt, daß die Mutterlauge 42 neu 42,23% Eisenvitriol aufgelöst hat.

	umgerechnete Mutterlauge 42	Mutterlauge 43	Unterschied 43—42	Eisenvitriol	Überschuß
SO_3	3623	4078	455	434	24 = 0,19%
Fe_2O_3	387	387	—	—	
FeO	30	464	434	434	

Gleichzeitig beweist dieser Versuch, daß der Römerit auch in einer schwefelsauren Lösung ohne Rhomboklas bestehen kann.

§ 430. Die Einwirkung einer Rhomboklaslösung auf festen Eisenvitriol. Um den Vorgang, der in der Natur zur Bildung des Römerites zu führen scheint, nämlich die Einwirkung einer Rhomboklaslösung auf festen Eisenvitriol, auch künstlich nachzuahmen, habe ich die früher immer verwendete Versuchsanordnung: Eisenvitriol mit darüber geschichtetem Rhomboklas auf einem Glastrichter der Einwirkung feuchter Luft zu überlassen, später dahin abgeändert, daß ich eine in feuchter Luft entstehende Rhomboklaslösung auf Eisenvitriol einwirken ließ. Der Eisenvitriol befand sich in einem Standglas und auf ihn tropfte die vom Glastrichter kommende Rhomboklaslösung. Als aller Rhomboklas auf dem Trichter verschwunden war, und eine ziemliche Menge Rhomboklaslösung den Eisenvitriol bedeckte, wurde das Standglas verkorkt und mehrere Monate sich selbst überlassen. Verdunstung konnte während dieser Zeit nicht eintreten. Die so erzeugte Rhomboklaslösung enthielt nach früheren Versuchen (Z. Krist. 56, 360. 1921):

$$\begin{aligned}SO_3 &= 30,65\% \\Fe_2O_3 &= 15,50 \\H_2O &= 53,88\end{aligned}$$

im Mittel. Die Römeritbildung trat nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit ein. Nach einigen Monaten, während welchen Mutterlauge und Bodenkörper durch Umrühren öfters gut durchmischt worden waren, wurde die über dem Bodenkörper stehende Mutterlauge analysiert (Analyse 15). Bemerkt sei, daß im Bodenkörper noch immer Eisenvitriol vorhanden war.

	Analyse 15		Analyse 16	
	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.
SO_3	28,84	0,3536	30,02	0,3749
Fe_2O_3	40,83	0,0677	44,94	0,0748
FeO	4,97	0,0274	2,19	0,0305
H_2O	58,90	3,2695	55,85	3,4002
	100,00		100,00	

Zum Vergleich stelle ich eine nach der früheren Methode gewonnene Abtropfflüssigkeit (Analyse 16) daneben, aus der sich nach längerem Stehen Römerit abgeschieden hatte.

Bemerkenswert ist, daß in beiden Analysen, 15 und 16, das Verhältnis von FeO und Fe_2O_3 fast gleich ist (1 : 2,47 bzw. 1 : 2,45). Ferner steht auch die ungebundene Schwefelsäure zum Lösungswasser in beiden Analysen im nahezu gleichen Verhältnis, nämlich 1 : 29,05 bzw. 1 : 29,06. Doch ist die Mutterlauge 16 etwas konzentrierter, als die von Nr. 15.

Ganz den gleichen FeO -Gehalt weist auch Analyse 10 auf, obwohl hier der Fe_2O_3 -Gehalt kleiner und der SO_3 -Gehalt größer, als bei 15 und 16 ist. Es scheint demnach, daß diesem FeO -Gehalt bei der Römeritbildung doch eine gewisse Bedeutung inne wohnte.

Einige Wochen später analysierte ich diese Lösung wieder mit nachstehendem Ergebnisse.

	Analyse 17		Ableitung der Analyse 17 aus Analyse 13			
	%	Mol.-Quot.	a	b	c	d
SO_3	26,75	0,3342	148	3288	37	3325
Fe_2O_3	40,22	0,0640	37	640	—	640
FeO	4,97	0,0274	—	274	—	274
H_2O	61,06	3,3892	—	—	—	—
	100,00					

In Analyse 17 ist der FeO -Gehalt gleich dem von Analyse 15, der Fe_2O_3 - und der SO_3 -Gehalt kleiner. Der Gehalt an Lösungswasser dagegen hat um 2,19% zugenommen.

Diese Veränderungen können nur erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Reaktion zwischen der Rhomboklaslösung und dem festen Eisenvitriol fortgedauert hat und der neugebildete Römerit sofort in fester Form abgeschieden wurde.

Die Richtigkeit dieser Annahme läßt sich rechnerisch belegen. Der Abgang an Fe_2O_3 zwischen Analyse 15 und 17 beträgt 37 Moleküle. Diese verlangen als Rhomboklas 148 Moleküle SO_3 (Kolumne a). Mit Berücksichtigung dieses Abganges vermindern sich die Molekularquotienten der Analyse 15 auf die in Kolumne b erscheinenden Werte. Wenn nun diese Menge von Rhomboklas zur Römeritbildung verwendet wurde, so mußten, da bei der Vereinigung von Rhomboklas und Eisenvitriol zu Römerit für jedes Molekül Römerit ein Molekül SO_3 in Freiheit gesetzt wird, wieder 37 Moleküle SO_3 in die Lösung zurückkehren (Kolumne c). Die neue Mutterlauge mußte also die in Kolumne d aufgeführten Molekülmengen enthalten. Rechnung und Beobachtung differieren um 17 Moleküle, d. i. 0,14% SO_3 , welche die Beobachtung mehr ergab, als die Rechnung.

Die gemachte Annahme ist also richtig.

Aus den bei den bisherigen Versuchen gemachten Erfahrungen kann man demnach für die Genese des Römerites, wenn eine schwefelsaure Rhomboklaslösung auf festen Eisenvitriol einwirkt, folgenden Schluß ziehen.

Zuerst wird Eisenvitriol aufgelöst und zwar, wie Analyse 13 zeigt, in einer Menge, daß der Quotient FeO/Fe_2O_3 den Wert 4 um wenig übersteigt. Eine solche Lösung ist an Römerit übersättigt und aus ihr scheidet sich spontan Römerit in feinpulveriger Form aus, bis der FeO -Gehalt der Lösung nur mehr rund 2% beträgt. Ist dann noch überschüssiger Rhomboklas in der Lösung vorhanden, so reagiert dieser weiter auf den festen Eisenvitriol ein, aber der neu gebildete Römerit wird sofort in fester Form abgeschieden.

§ 134. Die Löslichkeit des Römerites in einer Rhomboklaslösung. Um die Löslichkeit des Römerites in einer Rhomboklaslösung festzustellen, habe ich auf einem Glastrichter Römerit mit Rhomboklas überschichtet und das Ganze wieder feuchter Luft ausgesetzt. Die Abtropfflüssigkeit wurde zweimal analysiert. Die Ergebnisse dieser Analysen enthält nachstehende Tabelle.

	Analyse 48		Austeilung				Analyse 49		Austeilung			
	%	Mol.-Quot.	Römerit	Rhomboklas	H ₂ SO ₄	Lösungswasser	%	Mol.-Quot.	Römerit	Rhomboklas	H ₂ SO ₄	Lösungswasser
SO ₃	31,09	0,3883	52	3000	834	—	29,40	0,3634	472	3284	478	—
Fe ₂ O ₃	42,48	0,0763	43	750	—	—	43,79	0,0864	43	824	—	—
FeO	0,09	0,0043	43	—	—	—	0,34	0,0043	43	—	—	—
H ₂ O	56,64	3,4467	482	6750	834	23704	56,50	3,4389	600	7289	478	23322
	100,00		1,05%	48,46%	8,45%	42,69%	100,00		3,46%	32,72%	4,75%	42,07%

Diese Analysen zeigen vorerst, daß der zum Versuche verwendete Rhomboklas nicht schwefelsäurefrei war. Diese ungebundene Schwefelsäure mußte früheren Versuchen zufolge (Z. Krist. 46, 359. 1924) zuerst in die Abtropfflüssigkeit übergehen. Ferner geht aus diesen Versuchen hervor, daß die Löslichkeit des Römerites in einer Rhomboklaslösung sehr gering ist. Analyse 12 hat einen ebenso kleinen Gehalt an FeO, wie Analyse 19, bei kleinerem Rhomboklas- und größerem Schwefelsäuregehalt.

§ 132. Das Verhalten des Römerites in feuchter Luft. Bringt man Römerit auf einem Glastrichter, dessen Röhre leicht verstopft ist, in feuchte Atmosphäre, so sieht man schon nach wenigen Stunden, daß die obersten Schichten des Römerites ihre rote Farbe verlieren und die grünlichweiße Farbe des Eisenvitriols annehmen. Der Römerit wird also auch durch feuchte Luft in Eisenvitriol und Fe₂S₃O₁₂ zerlegt. Dies erklärt auch, warum Römeritstufen sich in der wechselfeuchten Luft der Sammlungsräume so häufig mit einer gelben Kruste von Copiapit überziehen, der, wie gezeigt wurde, beim Wiedereintrocknen einer solchen Lösung neben Eisenvitriol entsteht. Am Trichter bleibt reiner Eisenvitriol zurück. Die Abtropfflüssigkeit hatte nachstehende Zusammensetzung.

	Analyse 49		Austeilung			ungelöster Eisenvitriol
	%	Mol.-Quot.	zerlegte Römerit- menge	in Lösung ging		
				Eisenvitriol	$Fe_2O_3S_{12}$	
SO_3	25,61	0,3206	3800	383	2850	567
Fe_2O_3	45,17	0,0950	950	—	950	—
FeO	2,75	0,0383	950	383	—	567
H_2O	56,47	3,1372	—	—	—	—
	100,00					

Berechnet man auf Grund der in der Abtropfflüssigkeit vorhandenen Fe_2O_3 -Menge die Menge des zerlegten Römerites, so findet man, daß $\frac{2}{5}$ des ursprünglichen FeO -Gehaltes als Eisenvitriol auf dem Trichter zurückgeblieben sind.

§ 133. **Ergebnisse.** Als Ergebnis dieser Untersuchungen kann hingestellt werden:

Zur Bildung des Römerites ist freie Schwefelsäure unbedingt notwendig. Diese hat die Aufgabe, die in einer wässerigen Lösung von Rhomboklas immer auftretende Hydrolyse zurückzudrängen und den Bestand der Ferrischwefelsäure $H_4[Fe(HO)]_2(SO_4)_4(H_2O)_6$ zu ermöglichen. Ist deren Bestand gesichert, dann kann sich erst das saure Salz dieser Säure mit der Base $(HO)[Fe(H_2O)_6]$, der Römerit, bilden. Dabei muß aber diese ungebundene Schwefelsäure einen gewissen Konzentrationsgrad besitzen. So wird es verständlich, daß sich, sobald die notwendige Schwefelsäurekonzentration nicht erreicht ist, Eisenvitriol und auch Rhomboklas ausscheiden und sich erst bei weiterer Einengung der Mutterlauge in Römerit umwandeln können.

Zur Voltaitfrage.

§ 134. **Versuche zwecks künstlicher Darstellung des Voltaites.** Seit Veröffentlichung meiner ersten Studie über den Voltait (diese Zeitschr. 54, 137. 1914) habe ich die Erforschung der Bildungsbedingungen des Voltaites bei gewöhnlicher Temperatur nie aus dem Auge verloren. Bekanntlich hat Abich (Berg- u. Hüttenmännische Zeitschr. 1, 269. 1842) als erster Voltait künstlich hergestellt, indem er die Bestandteile des Voltaites in schwefelsäurehaltendem Wasser löste und eindampfte. Auf ganz gleiche Weise stellten B. Gossner und M. Arm sich das Material für ihre röntgenographischen Untersuchungen der Voltaite her. (Diese Zeitschr. 72, 202. 1929.)

Ich erhielt mehrmals durch Zufall Voltait. Das eine Mal war er mit Römerit und einem weißen Salz, das ich später als $[K_2Fe_2S_4O_{16} + 8 aq]$ erkannte, vergesellschaftet, das andere Mal entstand er in einer Lösung, die zuerst das obengenannte Kalisalz der Ferrischwefelsäure, dann Römerit abgeschieden hatte. Als der Voltait zu erscheinen begann, war der Römerit schon verschwunden und das Kalisalz der Ferrischwefelsäure zeigte deutliche Anzeichen einer Lösung. Der Voltait hat sich also zweifelsohne auf Kosten des Römerites und des Kalisalzes gebildet. Daneben erschien auch Rhomboklas.

Durch den letzteren Versuch schien ein Fingerzeig gegeben für den Weg, den man beschreiten mußte, um die künstliche Darstellung des Voltaites zu erreichen. Doch alle meine Bemühungen, größere Mengen

von Voltait auf diese Weise zu erhalten, waren vergebens. Wohl erschienen bei einzelnen Versuchen ganz am Schlusse des Kristallisationsaktes, wenn die Lösung knapp vor dem Eintrocknen war, oder die schwefelsaure Mutterlauge mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft ins Gleichgewicht gekommen war, einzelne Kriställchen von Voltait, die beim Verdünnen der Mutterlauge wieder zuerst verschwanden. Eine hohe Konzentration der ungebundenen Schwefelsäure scheint also eine der Hauptbedingungen für die Entstehung des Voltaites zu sein.

Ich analysierte eine derartige Mutterlauge mit folgendem Ergebnisse.

	%	
SO_3	36,04	0,4497
Fe_2O_3	0,55	0,0048
FeO	0,77	0,0107
CuO	0,51	0,0064
K_2O	0,67	0,0074
H_2O	61,49	3,4434
	400,00	

Wenn man nun das Ferrieisen als $[Fe_2S_4O_{15} + 9 \text{ aq}]$, das Ferroeisen, wegen der hohen Konzentration der wässerigen Schwefelsäure, als $[FeSO_4 + 4 \text{ aq}]$, das Kupfer als $[CuSO_4 + 5 \text{ aq}]$ und das Kalium als $[HKS O_4]$ berechnet, so entspricht die übrigbleibende gewässerte Schwefelsäure der Formel $[H_2SO_4 + 8,23 \text{ aq}]$.

Diese Konzentration der Schwefelsäure reichte nicht hin, um den Rhomboklas $[Fe_2S_4O_{15} + 9 \text{ aq}]$, oder $\{(HO)Fe\}(SO_4H)_2 + 3 \text{ aq}\}$ in die kristallwasserfreie Verbindung $\{[(HO)Fe](SO_4H)_2\}$ umzuwandeln. Die Grenzkonzentration für diese Umwandlung liegt nach meinen Untersuchungen (diese Zeitschr. 56, 383. 1920) bei einer Schwefelsäurekonzentration, die der Formel $[H_2SO_4 + 4,16 \text{ aq}]$ entsprechen würde.

Wird die Mutterlauge verdünnt, so löst sich natürlich sowohl der Voltait, als auch der allfalls mitvorkommende Römerit. Wird sie konzentriert, so wird zuerst der Römerit infolge Wasserentzug blau und endlich weiß, während der Voltait noch unverändert bleibt. Beim Überschreiten einer gewissen Konzentration wird der Voltait ebenfalls zerstört. Erwähnt sei noch, daß Alkohol den Voltait nicht verändert.

Eines geht aus diesen Versuchen hervor, daß der Voltait zu seiner Bildung die höchste Schwefelsäurekonzentration verlangt, die durch freies Abdunsten einer Lösung bei normaler Temperatur erreicht werden kann.

§ 135. Die chemische Zusammensetzung der Voltaite und deren empirische Formel. Diese Frage habe ich schon in der früher erwähnten

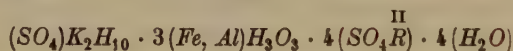
Arbeit zu beantworten versucht. Die von B. Gossner und M. Arm in der oben zitierten Arbeit mitgeteilten Voltaitanalysen und die daran geknüpften theoretischen Erörterungen über deren Formel veranlaßten mich, hier nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Die genannten Forscher stellten künstlich drei verschiedene Voltaite her: einen Ferrovoltait, einen Manganovoltait und einen Kobaltovoltait. Zur Bequemlichkeit der Leser wiederhole ich hier die Analysen der genannten Autoren.

	Ferrovoltait		Manganovoltait		Kobaltovoltait	
	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.	%	Mol.-Quot.
SO_3	48,33	0,604	47,39	0,594	47,90	0,593
Fe_2O_3	44,84	0,074	44,85	0,093	43,75	0,086
Al_2O_3	2,43	0,024	—	—	2,09	0,020
FeO	46,59	0,231	—	—	—	—
MnO	—	—	47,40	0,244	—	—
CoO	—	—	—	—	46,50	0,220
K_2O	5,99	0,064	5,39	0,059	5,56	0,060
H_2O	45,34	0,851	45,57	0,864	44,74	0,848
	100,54		100,50		100,54	

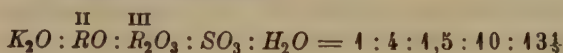
Wenn man nun das Molekularverhältnis: $K_2O : RO : R_2O_3 : SO_3 : H_2O$ berechnet, so kommt man zu folgenden Werten:

Für den Manganovoltait = 4 : 4,09 : 4,53 : 40,00 : 44,64
 „ „ Kobaltovoltait = 4 : 3,67 : 4,77 : 9,97 : 43,63
 „ „ Ferrovoltait = 4 : 3,61 : 4,53 : 9,44 : 43,31.

Daraus leitet Gossner die Formel:



ab, welche ein Molekularverhältnis:



verlangen würde. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie ist also nicht besonders glänzend.

Eine bessere Übereinstimmung zwischen dem Ferrovoltait und dem von mir analysierten Voltait von Schmöllnitz erreicht man, wenn man das Molekularverhältnis $(R_2O + RO) : R_2O_3 : SO_3 : H_2O$ bildet.

Dieses ist:

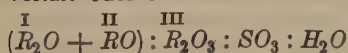
beim Voltait von Schmöllnitz = 2,97 : 4 : 5,94 : 8,88

beim Ferrovoltait = 3,04 : 4 : 6,47 : 8,69.

Für beide könnte dann die Formel $(K_2, Fe)_3Fe_2(SO_4)_6 + x aq$ geschrieben werden. Der Voltait wäre dann, wie der Ferrinatrit $[Na_6Fe_2(SO_4)_6 + 6 aq]$, ein Salz der Ferrihexaschwefelsäure $\{H_6[Fe_2(SO_4)_6] + x aq\}$.

Dabei müßte man aber annehmen, daß Kalium und Ferroeisen sich homöomorph vertreten, was aber nach den neueren kristallchemischen Anschauungen sehr unwahrscheinlich ist.

Dieser Formel kommen auch die andern Analysen ziemlich nahe, wenn man der Berechnung des Molekularverhältnisses nicht einen beobachteten Wert, sondern einen Mittelwert, wie 97 statt 93 beim Mangano-voltait oder 99 statt 106 beim Kobaltovoltait zugrunde legt. Dann wird



beim Mangano-voltait gleich 3,09 : 0,96 : 6,09 : 8,91 und

beim Kobaltovoltait „ 2,83 : 1,07 : 6,04 : 8,27.

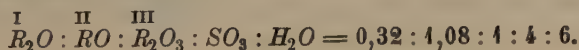
Wenn man nun versucht, auch die älteren Analysen von Abich, Blaas und Tschermak nach dieser Annahme zu berechnen, so ergeben sich Reste, die mineralogisch schwer zu deuten sind. Auch wäre die Menge der durch sie verursachten Verunreinigungen so groß, daß man nicht annehmen darf, daß sie den Analytikern entgangen seien.

Auf die Spur einer möglichen Erklärung all dieser Unstimmigkeiten brachte mich die Analyse eines Voltaites von der United Verde Mine bei Jerome in Arizona, die Ch. A. Anderson im Am. Min. 12, 287. 1927 veröffentlicht hat. Ich gebe die Resultate hier wieder.

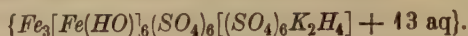
	%	Mol.-Quot.
SO_3	47,83	0,597
Fe_2O_3	14,34	0,090
Al_2O_3	6,06	0,059
FeO	8,82	0,123
MgO	1,55	0,038
K_2O	4,52	0,043
H_2O	16,13	0,894
	99,25	

Befremdend ist, daß bei diesem als Voltait bezeichneten Mineral das Verhältnis von $Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 4$, gleich dem beim Römerit ist, und auch das Verhältnis $FeO : Fe_2O_3$ ist, wie beim Römerit, nahezu gleich 1 : 1. Doch ist hier noch Kalium vorhanden und der Wassergehalt ist bedeutend kleiner als beim Römerit, nämlich $Fe_2O_3 : H_2O$ ist statt 1 : 14 gleich 1 : 6.

Das Molekularverhältnis



Man könnte diesen Voltait als einen wasserärmeren Römerit auffassen, in dem $\frac{1}{3}$ des an Schwefelsäure gebundenen Wassers durch K_2O ersetzt ist. Verdreifacht würde dann die Formel lauten:



Der Voltait von Jerome würde dann ein direkter Abkömmling des Römerites sein.

Wenn man nun, um die Unsicherheit in der Trennung von Konstitutions- und Kristallwasser vorerst auszuschalten, das Molekularverhältnis $(H_2O + \overset{I}{R_2O} + \overset{II}{RO}) : \overset{III}{R_2O_3} : SO_3$ für alle bekannten natürlichen wie künstlichen Voltaite berechnet und diese Verhältnisse, wie es in nachstehender Tabelle geschieht, nach den steigenden Werten der Summe $(H_2O + \overset{I}{R_2O} + \overset{II}{RO})$ geordnet,

	$\left[\begin{smallmatrix} H_2O \\ R_2O \\ RO \end{smallmatrix} \right] : R_2O_3 : SO_3$	berechnet	Verhältnis A : B
Jerome	7,42 : 4 : 4,00	7,33 : 4 : 4,00	4 : 0
künstlich (Abich)	8,29 : 4 : 4,58	8,00 : 4 : 4,50	2 : 4
Kremnitz	8,44 : 4 : 4,58		
Madeni Zagh	9,92 : 4 : 4,95	8,67 : 4 : 5,00	4 : 4
Kobaltovoltait	10,37 : 4 : 5,64	10,34 : 4 : 5,50	4 : 2
Schmöllnitz	11,78 : 4 : 5,94		
Ferrovoltait	11,90 : 4 : 6,17	12,00 : 4 : 6,00	0 : 4
Manganovoltait	12,54 : 4 : 6,35		

so bekommt man eine Reihe, die alle Eigentümlichkeiten zeigt, welche homöomorphe Mischungen zweier stöchiometrisch ungleicher Verbindungen zeigen sollen. Das eine Endglied (A) wäre ein Salz der Ferritetraschwefelsäure $\{H_4[Fe(HO)]_2(SO_4)_4 + 4,33 aq\}$ und das andere Endglied (B) ein Salz der Ferribexaschwefelsäure $\{H_6Fe_2(SO_4)_6 + 9 aq\}$.

Wollte man nun in diesen Formeln das Verhältnis von $K_2O : FeO$, wie es sich aus den Analysen Jerome und Schmöllnitz ergibt, zum Ausdruck bringen, so müßte man

die Formel A schreiben $\{H_4K_2Fe_3[Fe(HO)]_6(SO_4)_{12} + 13 aq\} \dots A'$
und die Formel B $\{K_6Fe_{12}Fe_{10}(SO_4)_{30} + 45 aq\} \dots B''$

Bei dieser Schreibweise der Formel fielen alle kristallchemischen Schwierigkeiten, die der Ersatz des Ferroeisens durch Kalium bietet, weg, weil nun Kalium und Ferroeisen in einem festen Verhältnis zueinander stünden.

Wenn man nun aber prüft, ob dieses Verhältnis bei allen Voltaiten Gültigkeit hat, so muß man sagen: Nein.

Schon die beiden künstlichen Voltaite, der Mangano- und Ferrovoltait, die dem Formeltypus B am besten entsprechen, zeigen Abweichungen.

Beim Manganovoltait ist wohl noch das Verhältnis $K_2O : FeO = 4 : 4,00$, beim Ferrovoltait dagegen nur mehr $4 : 3,64$.

Zudem zeigen beide Voltaite einen Überschuß von ungebundener Schwefelsäure, der sich leicht aus der Darstellungsart erklärt, wenn der künstlich erzeugte Bodenkörper nach dem Absaugen der Mutterlauge nicht mit Alkohol, in dem der Voltait unlöslich ist, zur Entfernung allfalls noch anhaftender Mutterlauge gewaschen wurde.

Beim Kobaltovoltait ist $K_2O : FeO = 4 : 3,67$ und $R_2O_3 : SO_3 = 4 : 5,64$. Diese beiden Verhältnisse sind nach den Formeln A' und B' miteinander nicht vereinbar, denn ersteres würde auf eine Mischung von $A' : 2B'$, letzteres auf eine Mischung von $A' : 5B'$ hinweisen. Dagegen stimmt diese Analyse, abgesehen von einem SO_3 -Überschuß, den übrigens alle Analysen künstlicher Voltaite aufweisen, gut auf das Verhältnis $A : 2B$, wenn man mit der Summe ($H_2O + R_2O + RO$) in die Rechnung eingeht.

Der von Abich hergestellte Voltait entspricht wieder mit einem mittleren Fehler von $\frac{1}{4}\%$ der Mischung $3A' : B'$.

Beim Voltait von Kremnitz und Madeni Zagh sind die Verhältnisse $K_2O : RO = 4 : 5,70$ bzw. $4 : 5,16$. Hier ist also gegenüber den Formeln A' und B' zuviel Ferroeisen vorhanden. Unter Zugrundelegung der Formeln A und B käme

dem Voltait von Madeni Zagh die Formel $4A + 1B$
und dem Voltait von Kremnitz die Formel $2A : B$ zu.

§ 136. **Ergebnisse.** Die natürlichen und künstlichen Voltaite können nach den vorliegenden Analysen nur als Mischungen eines Kaliumferrosalzes der Ferritetraschwefelsäure $[H_6Fe_2(SO_4)_4 + 4,33 \text{ aq}]$ oder $[H_{12}Fe_6(SO_4)_{12} + 13 \text{ aq}]$ und der Ferriheptaschwefelsäure $[H_{12}Fe_4(SO_4)_{12} + 18 \text{ aq}]$ gedeutet werden. Die Mutterlauge, in der die Voltaite bestehen können, muß ungebundene Schwefelsäure in jener Konzentration enthalten, welche dem Feuchtigkeitsgehalte der Laboratoriumsluft entspricht. Diese Konzentration kann durch die Formel $[H_2SO_4 + 8 \text{ aq}]$ wiedergegeben werden.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Graz
im Juni 1930.

Eingegangen den 26. Juni 1930.

6. The Crystal Structure of Columbite.

By

J. H. Sturdivant in Pasadena.

(With 6 figures.)

Columbite and tantalite¹⁾ form a series of mixed crystals of composition²⁾ $(Fe, Mn)(Cb, Ta)_2O_6$, with orthorhombic holohedral symmetry. The crystal used in the present investigation was a short columbite prism from Norway³⁾, showing developed pinacoids, black, with a density of 5.71 ± 0.1 (determined on a powdered sample with a pycnometer). Laue and oscillation photographs prepared with it served for determining the space group and unit cell, while to find possible atomic positions use was made of the coordination theory and of close packing.

I. The Unit Cell and Space Group.

Oscillation photographs for the determination of the lattice constants were made with molybdenum K -radiation reflected from the pinacoids, a calcite spectrum being recorded simultaneously for a comparison. Table I shows the data obtained. The indices of the reflecting pinacoids are referred to axes which will later be seen to be indicated by the space group with Wyckoff's distribution of symmetry elements; the space group axes are related to the crystallographic axes (after Dana) by cyclic permutation: $a_{\text{Dana}} \sim b$, $b_{\text{Dana}} \sim c$, $c_{\text{Dana}} \sim a$. The tabulated interferences lead to a unit with $d_{100}/n_1 = 2.544 \text{ \AA}$, $d_{010}/n_2 = 7.419 \text{ \AA}$, $d_{001}/n_3 = 2.865 \text{ \AA}$; n_1 , n_2 , and n_3 are the orders of reflection of the first lines on the respective photographs. Laue photographs were taken with the incident beam of X-rays inclined at various small angles to the normals of three thin slips ground parallel to (100), (010), and (001), respectively. The short wave-length limit of the incident spectrum (from a tungsten target) was 0.24 \AA . The smallest unit which will give calculated values of $n\lambda$ not less than 0.24 \AA for all Laue spots is that

1) The crystallography and chemistry of the system are discussed in Dana, *Mineralogy*, 734—736 (6th ed., New York, 1920); P. Niggli and K. Faesy, *Z. Krist.* **61**, 349—354. 1925; Mellor, *Treatise on Inorg. and Theoret. Chem.* **9**, 906—940 (New York, 1929); etc. 2) The element Columbium of atomic number 41 and atomic weight 93.4 is also called Niobium Nb. 3) This crystal was furnished through the kindness of Professor J. R. Oppenheimer.

Table I. Measurements of the axial lengths.

(hkl)	Order	Line ($Mo\ K$)	ϑ	d/n	Average
(100)	n_1	β	$7^\circ\ 8'$	2.542 Å	
	n_1	α	8 4.5	2.543	
	$2n_1$	β	14 24	2.540	
	$2n_1$	α_1	16 14	2.544	
	$2n_1$	α_2	16 17	2.544	2.544 Å
(010)	$2n_2$	α	5 43.5	7.417	
	$3n_2$	β	7 38.5	7.420	
	$3n_2$	α_1	8 35	7.419	7.419
(001)	n_3	β	6 49.5	2.865	
	n_3	α	7 6.5	2.868	
	$2n_3$	α_1	14 19	2.863	
	$2n_3$	α_2	14 24	2.864	2.865

Table II.

Selected first-order pyramidal reflections from a typical Laue photograph.

X-ray beam at small angle to (010); 470 mah., 51.5 kv. peak.

Form $\{hkl\}$	$n\lambda$ Å
311	.40, .44
434	.30, .35, .38, .43
335	.30, .33, .39, .43
436	.30, .34, .44, .42
435	.24, .28, .35, .34
337	.25, .27
734	.24, .25
762	.35, .37, .40, .44
499	.32, .34, .38, .40
895	.34, .34, .35, .38

corresponding to $n_1 = n_2 = n_3 = 2$; since this unit accounts for all reflections observed on the two Laue photographs which were completely analyzed, it is to be accepted as the correct one. (Table II lists a few typically useful Laue interferences appearing on one photograph; on the two photographs mentioned, a total of approximately two hundred forms reflected.) The fundamental translations are:

$$d_{100} = 5.082 \text{ Å}, \quad d_{010} = 14.238 \text{ Å}, \quad d_{001} = 5.730 \text{ Å}.$$

These are confirmed by the application of the Polanyi formula to the layer lines occurring on all oscillation photographs. All indices used in this paper are referred to the axes of this unit of structure.

The axial ratio calculated from the X-ray data is $a:b:c = 0.3569:4:0.4024$. This may be compared with the axial ratio given by Dana for a columbite crystal¹):

$$a_{\text{Dana}}:b_{\text{Dana}}:c_{\text{Dana}} = 0.82850:4:0.88976, \text{ or} \\ a:b:c = 3 \times 0.3580:4:3 \times 0.4023.$$

If the crystal were pure columbite, with any ratio of iron to manganese, the observed unit would contain 4.24 molecules of $(Fe, Mn)Cb_2O_6$. The composition $(Fe, Mn)Ta_2O_6$, corresponding to pure tantalite, would require 2.79 molecules in the unit cell. The unit cell must therefore contain either three or four molecules of $(Fe, Mn)M_2O_6$. With the former alternative, the specimen must consist of 73.5% Ta_2O_5 , 44.5% Cb_2O_5 ; with the latter, of 44.1% Ta_2O_5 , 65.8% Cb_2O_5 . A decision between the two possibilities may be made by reference to Marignac's table showing the relation between density and composition of columbites and tantalites²) (or to other summaries of analytical results):

Density	5.36	5.65	5.70	5.74	5.92	6.05	...	7.03
Percent Ta_2O_5	3.3	45.8	43.8	43.4	27.4	30.4	...	65.6

The former composition is correlated with a density of 7; the latter with a density of 5.7. The unit of columbite therefore contains four molecules.

Since first-order Laue reflections are observed from all types of pyramidal planes (Table II), the space group is based on the simple orthorhombic lattice Γ_0 . Of the space groups derived from Γ_0 the following are eliminated³) by observed first-order reflections on Laue photographs from the prism planes listed in Table III: C_{2v}^3 , C_{2v}^8 , C_{2v}^9 , C_{2v}^{10} , V_h^2 , V_h^3 , V_h^4 , V_h^6 , V_h^8 , V_h^9 , V_h^{10} , V_h^{12} , V_h^{15} . Of the remaining seventeen space groups, only one requires the first-order absences which were regularly observed; namely, forms having

$$h = 0, k + l \text{ odd,}$$

$$k = 0, l \text{ odd, or}$$

$$l = 0, h \text{ odd.}$$

¹) E. S. Dana, Z. Krist. **12**, 274. 1887. Dana's specimen (from Standish, Me.) contained 68.99% Cb_2O_5 , 9.22% Ta_2O_5 ; had a density of 5.65. Within our limits of error, the composition and density are the same as those of the crystal used here. The axial ratio is further not very sensitive to changes in composition.

It may be noted that the axial ratio given by Schrauf corresponds to the X-ray unit, save for the interchange of a and c .

²) Mellor, l. c., p. 908. ³) Space-group criteria are given by Wyckoff, Z. Krist. **61**, 434—443. 1925; C. Hermann, ibid. **68**, 265—270. 1923; etc.

Table III.

Prism reflections on Laue photographs.

Intensity $I > 0$ unless otherwise noted.

(hkl)	d_{hkl}	$n\lambda$	I	(hkl)	d_{hkl}	$n\lambda$	I
01 $\bar{7}$	5.34 Å	0.34 Å		702	0.70 Å	0.32 Å	
024	4.46	.48	0	702	.70	.36	
02 $\bar{7}$	4.46	.29	0	702	.70	.33	
034	3.65	.29		702	.70	.38	
03 $\bar{7}$	3.65	.23		703	.68	.30	0
034	3.65	.39		308	.66	.42	
074	4.92	.44		308	.66	.47	
043	4.89	.38		704	.65	.44	
0.40.4	4.89	.57	0	902	.55	.25	
0.77.2	4.18	.46	0	902	.55	.34	
0.12.4	4.16	.49	0	3.0.40	.54	.32	
035	4.14	.45		3.0.70	.54	.37	
0.73.4	4.08	.38		904	.53	.36	
0.13.4	4.08	.42		904	.53	.39	
0.73.2	4.00	.28	0	904	.53	.37	
0.75.4	.94	.29		904	.53	.44	
0.15.4	.94	.32		230	2.24	.34	
0.75.2	.90	.55	0	340	4.68	.46	0
0.45.2	.90	.44	0	4.40.0	4.37	.49	0
0.47.2	.80	.34	0	290	4.34	.34	
0.79.4	.74	.33		4.44.0	4.25	.46	0
0.79.2	.73	.35	0	730	4.23	.44	
038	.74	.26	0	4.42.0	4.45	.43	0
0.27.2	.66	.29	0	4.42.0	4.45	.48	0
0.23.2	.60	.34	0	4.43.0	4.07	.42	0
0.23.3	.59	.37		4.43.0	4.07	.40	0
0.27.5	.58	.35		4.44.0	4.00	.42	0
0.25.3	.55	.44		4.44.0	4.00	.36	0
0.9.77	.49	.34		4.44.0	4.00	.38	0
0.9.44	.49	.28		530	.99	.38	0
405	4.12	.43	0	530	.99	.47	0
405	4.12	.54	0	4.45.0	.93	.37	0
504	4.00	.37	0	4.45.0	.93	.32	0
504	4.00	.32	0	4.45.0	.93	.36	0
502	.96	.38		4.46.0	.88	.32	0
406	.94	.29		4.47.0	.83	.32	0
406	.94	.39		4.48.0	.78	.26	0
406	.94	.48		730	.72	.25	0
407	.73	.27	0	3.25.0	.54	.36	0
408	.74	.30					

These absences are exactly those required for any structure based on V_h^{14} , and therefore this is taken to be the correct space group. No observable reflections upon the oscillation photographs contradict the preceding conclusion; over one hundred absences upon them confirm it.

The four groups of coordinate positions permitted by V_h^{14} for equivalent atoms are¹⁾:

$$4a: 0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0.$$

$$4b: \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}.$$

$$4c: \frac{3}{4}, 0, u - \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} - u; \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4} - u; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, u + \frac{1}{4}.$$

$$8d: x - \frac{1}{4}, y, z - \frac{1}{4}; x + \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4} - z; x - \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{4}; x + \frac{1}{4}, y, \frac{1}{4} - z; \\ \frac{3}{4} - x, \bar{y}, z - \frac{1}{4}; \frac{1}{4} - x, \bar{y}, \frac{1}{4} - z; \frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \frac{3}{4} - z; \frac{3}{4} - x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{4}.$$

The minimum number of parameters which must be evaluated to determine the atomic positions of the 4 *Fe*, 8 *Cb*, and 24 *O* is seven, and a larger number is necessary if the atoms are to be homogeneously distributed throughout the unit cell. Recourse to the non-rigorous principles developed in recent years for the solution of complex ionic structures is accordingly indicated.

II. The Application of the Coordination Principles, with Closest Packing²⁾.

Since the crystal radius³⁾ of Fe^{2+} is 0.75 Å, of Cb^{5+} is 0.70 Å, and of $O^{=}$ is 1.40 Å, it may be assumed that the metal-to-oxygen distances in tantalite are 2.0 ± 0.2 Å. From the univalent crystal radius of Cb^{5+} , a coordination number of six for the ion in oxides has been predicted⁴⁾; and although the univalent crystal radius of Fe^{2+} has not been calculated, its crystal radius suggests that this ion also will coordinate six oxygen ions about it. The octahedra of oxygens will be distorted, but because of the deformability of the iron octahedron, resulting from the large size of the central ion and from its low valence compared to that of the columbium, the distortion will be left for determination by the intensity data. Union of the octahedra to form the completed

1) R. W. G. Wyckoff, "The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space-Groups," Publ. Carnegie Institution, No. 348. 1922. For convenience in the calculation of structure factors, the origin of the coordinate system used above has been transferred to a center of symmetry, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ referred to Wyckoff's origin.

2) Linus Pauling, J. Am. Chem. Soc. 51, 4040—4026. 1929. Concerning close packing, see W. L. Bragg and G. B. Brown, Pr. Roy. Soc. A 110, 34. 1926; W. L. Bragg and J. West, ibid. A 114, 450. 1927. 3) Linus Pauling, J. Am. chem. Soc. 49, 774 and 780. 1927. 4) Pauling, reference 2, p. 4046.

structure will be accomplished without the sharing of faces (three oxygens) between columbium octahedra or between columbium and iron octahedra, and the number of shared edges should be small. Lastly, it is expedient to assume that the oxygen framework is derivable by distortion of a close-packed assemblage with the normal to the layers parallel to the b -axis of columbite. The four assumptions — of reasonable metal-to-oxygen distances, of fairly regular octahedra, of limited sharing of oxygens, and of close packing — suffice to define, under the restrictions imposed by the space group and unit cell, a small class of structures from which one may be selected for detailed testing with the observed intensities of reflection.

Arrangements of ions in closest packing have been described¹⁾ in terms of the order of superposition of the three fundamental layers from which all of the infinite number of close-packed structures can be built; namely, A , with an atom at $X=0$, $Y=0$ (X, Y, Z being hexagonal coordinates); B , with an atom at $X=\frac{1}{3}$, $Y=\frac{2}{3}$; and C , with an atom at $X=\frac{2}{3}$, $Y=\frac{1}{3}$. The effective thickness of a layer of oxygen ions is approximately 2.3 \AA . If distortion is assumed to alter the height per layer by a maximum of 45%, the length of the b -axis of columbite then requires that the succession of layers have a periodicity six. Accordingly, the layers may be superposed in the order $ABABAB\dots$, giving hexagonal close packing; in the order $ABABAC\dots$, giving triple-hexagonal close packing; in the order $ABCABC\dots$, giving cubic close packing; in the order $ABCACB\dots$, giving double-cubic close packing; and in no other non-equivalent sequence.

The triple-hexagonal close-packed assemblage lacks a diagonal glide plane normal to the layers and containing a two-fold rotation axis parallel to them. The unit with space-group symmetry V_h^{14} therefore cannot be derived from such an oxygen skeleton²⁾. The cubic close-packed framework of oxygens with triad axis parallel to b is similarly eliminated.

Normal to the layers of the double-cubic close-packed arrangement, there is only one distinct set of glide planes with a diagonal translation, and normal to these planes and to the layers only one distinct set of symmetry planes with a simple glide. The close-packed assemblage can be inserted into a unit with space-group V_h^{14} in only one distinct

1) Linus Pauling, J. Am. chem. Soc. **51**, 4022. 1929.

2) A convenient description of the symmetry of the columbite unit is contained in the symbol for V_h^{14} according to Hermann (l.c.); it is $D_{2h}p\gamma\alpha$, with the axes of the present paper.

way. The oxygens are in three sets of $8d$ positions, with parameter values:

$$\begin{array}{lll} x_1 = \frac{5}{8} & x_2 = \frac{5}{8} & x_3 = \frac{1}{2} \\ y_1 = 1\frac{1}{2} & y_2 = 1\frac{1}{2} & y_3 = \frac{3}{4} \\ z_1 = \frac{1}{8} & z_2 = \frac{1}{8} & z_3 = \frac{1}{8} \end{array}$$

If the oxygen ion is assigned the diameter 2.76 \AA , the axial lengths are $a = 4.78 \text{ \AA}$, $b = 43.5 \text{ \AA}$, $c = 5.52 \text{ \AA}$; they deviate by 6, 5, and 4%, respectively, from those of the actual structure. This is the arrangement

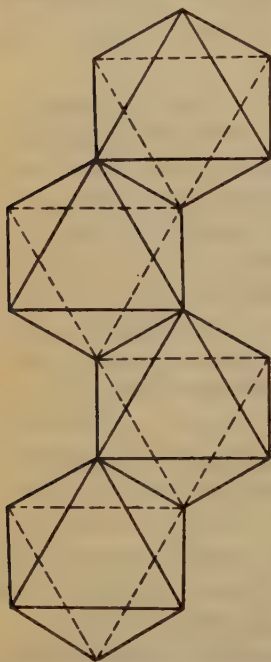


Fig. 4. A string of staggered octahedra.

shown in Fig. 2. If four iron atoms are inserted into this oxygen framework in the unique positions $4a$ or $4b$, there are no reasonably regular octahedra of oxygen ions about them, and the shortest iron-to-oxygen distance is only 1.4 \AA ; the unique positions are therefore not available. If, however, they are placed in positions $4c$, with $u = \frac{3}{8}$, each is surrounded by oxygen atoms at a distance of 1.95 \AA , arranged in a regular octahedron, and each octahedron shares two edges with the adjoining ones to form parallel to the a -axis strings of the type which were observed in brookite¹⁾ (Fig. 4). Save for the equivalent parameter value $u = -\frac{1}{8}$, there is no other value of u which places the iron atoms within reasonably regular octahedra or at distances of the order of 2 \AA from the neighboring oxygens. (Small parameter variations, $\Delta u \sim \frac{1}{8}$, are of course left to be considered when the structure is tested with the observed intensities of reflection.) Similarly, there are but two sets of positions for the columbium atoms; both place the metals within strings of staggered octahedra, with metal-to-oxygen distances 1.95 \AA . If the columbiums are in one of these sets of positions,

$$8d: x = \frac{3}{8}, y = \frac{1}{8}, z = \frac{3}{8},$$

each columbium octahedron shares two edges with columbium octahedra of the same string, two edges with an iron octahedron, and two corners with columbium octahedra of an adjacent string. This set of parameters is improbable; it is discarded for this and for a more convincing reason

1) Linus Pauling and J. H. Sturdivant, Z. Krist. 68, 239—256. 1928.

which will appear later¹). If the second available set of parameter values is chosen,

$$8d: x = \frac{2}{3}, y = \frac{1}{6}, z = \frac{7}{6},$$

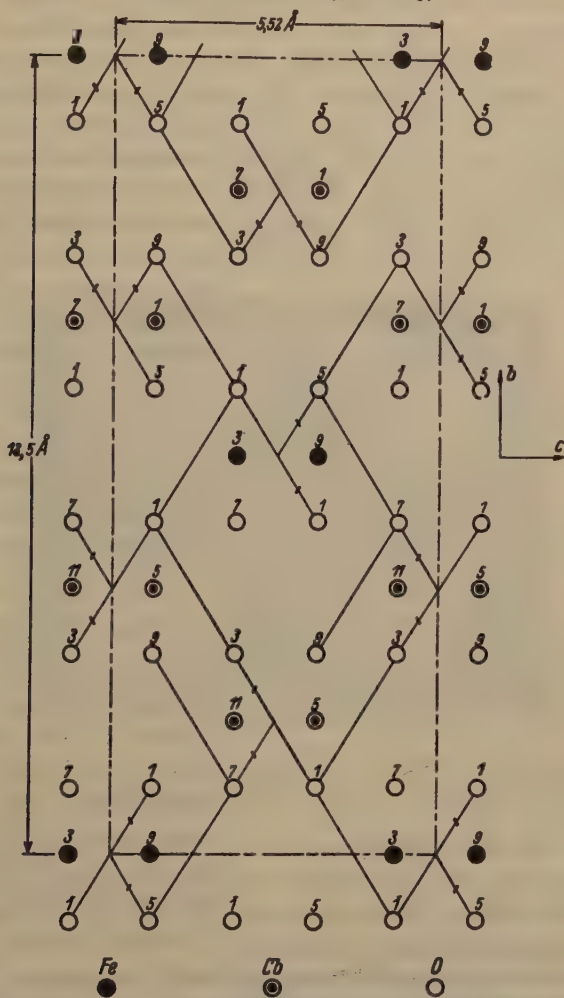


Fig. 2. The projection on (400) of Structure E, undistorted. The edges of the unit cell are outlined, and the uppermost face of each octahedron is indicated. The strings lie normal to the plane of projection; edges shared to form them are marked by double lines. The numeral beside each atom gives its depth in twelfths of a .

1) Comparison of the columbite parameters just given with those for structure E below shows that the intensities of reflection from the two structures are the same for planes with l even. Hence the argument from intensities used at the end of this section to eliminate structure E also eliminates the arrangement just described. It may also be mentioned that the electrostatic valences of the oxygens in the structure are very unsatisfactory, being $2\frac{1}{3}$, $2\frac{1}{3}$, and $4\frac{1}{3}$.

each columbium string is joined to an adjacent iron string by the sharing of one additional edge per octahedron (the type of linking observed in brookite); and only corners are shared between successive columbium

strings. The electrostatic valences of the three groups of oxygens are $1\frac{1}{3}$, 2, and $2\frac{1}{3}$, respectively. Fig. 2 shows this structure, hereafter called Structure *E*.

The examination of the hexagonal close-packed arrangement (with its hexagonal axis parallel to *b*) is similar to that of the double-cubic close packing. Only one distinct unit can be derived from it which has the space group V_h^{14} and the basal translations of which approach *a* and *c* within 40%. The oxygens are in three sets of 8*d* positions (see Fig. 3); their parameters are:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{3} & x_2 &= \frac{1}{3} & x_3 &= \frac{1}{3} \\ y_1 &= \frac{1}{12} & y_2 &= \frac{5}{12} & y_3 &= \frac{3}{4} \\ z_1 &= \frac{1}{8} & z_2 &= \frac{1}{8} & z_3 &= \frac{1}{8} \end{aligned}$$

The iron atoms must lie in positions $4c$ with $u = \frac{3}{8}$. (Setting $u = \frac{1}{8}$ produces an equivalent arrangement.) The columbium atoms must be in one of two sets of 8*d* positions. If they have the parameter values

$$x = 0, \quad y = \frac{1}{6}, \quad z = \frac{5}{8},$$

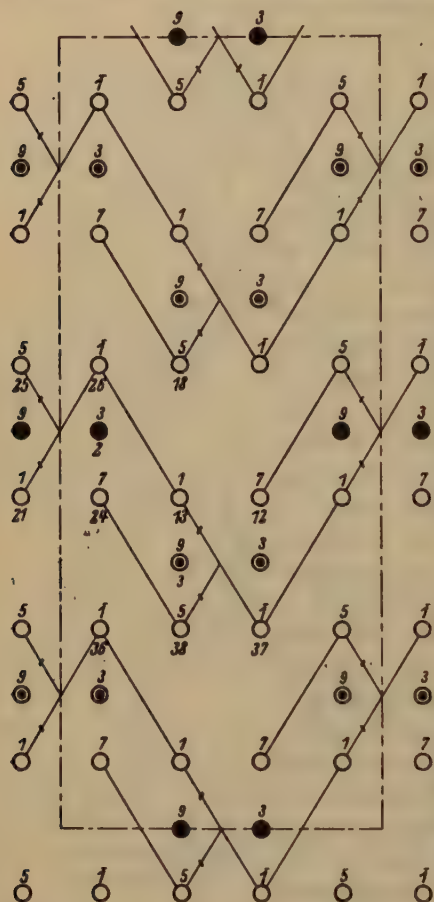
each columbium octahedron shares a face with an iron octahedron; this structure disagrees with our original hypotheses.

Fig. 3. The projection on (100) of Structure *C*, undistorted. See Fig. 2 for explanation of symbols. The lower numeral beside an atom, when two are present, refers to the numbering in Table VI.

They must then have the positions corresponding to

$$x = 0, \quad y = \frac{1}{6}, \quad z = \frac{1}{8}.$$

The resulting unit, hereafter called Structure *C*, is shown in Fig. 3, and a model of a portion of it in Fig. 4. It has been found to be the



structure of columbite. All of the metal atoms lie within regular octahedra of oxygen atoms. Iron octahedra share two edges each to form strings parallel to the a -axis, and columbium octahedra do likewise; each string of staggered octahedra is joined to two adjacent strings by the sharing of corners only. The electrostatic valences of the three groups of oxygens are 2, $1\frac{1}{2}$, and $2\frac{1}{2}$, respectively. In short, Structure C differs from Structure E only in the sharing of corners instead of edges between iron and columbium octahedra. The principles which have been adopted indicate that Structure C is slightly more probable than the other.

A choice between Structures C and E is easily made by comparison of the observed intensities of reflection from (200) and (400) with

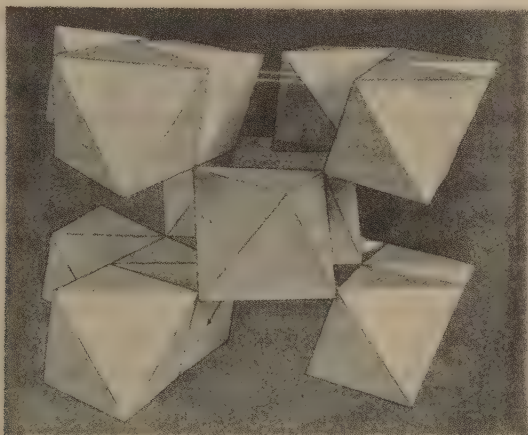


Fig. 4. A model representing half of the unit of structure of columbite, showing the strings of staggered octahedra combined by sharing corners only.

intensities calculated from each of the two structures, which differ only in the distributions parallel to a . (It is assumed that the relative intensities of the lower orders will not be largely affected by distortion.) Oscillation photographs show a normal decline in intensity for even orders from (100); i.e., they suggest approximate equality of the structure factors for these orders. The calculated structure factors are:

$$\text{Structure } E: S_{200} = -2Fe + 2Cb - 4O.$$

$$S_{400} = 2Fe - 2Cb.$$

$$\text{Structure } C: S_{200} = -2Fe - 4Cb + 12O.$$

$$S_{400} = 2Fe + 4Cb - 12O.$$

Structure C is accordingly selected as suitable for detailed comparison with the intensity data.

III. Testing the Structure with the Estimated Intensities of Reflection.

Oscillation photographs were prepared with the molybdenum $K\alpha$ lines, isolated by a zirconia filter, reflected from the ground pinacoids of the crystal, a crystallographic axis being made the axis of rotation. Reflections employed in the limitation of the parameters were identified by measurement of latitude and azimuth on the film; for a control, the spheres of reflection in the reciprocal lattice were constructed. As an added precaution against the confusion of prisms and pyramids, each oscillation photograph was repeated with the crystal rotated a few degrees about the normal to the reflecting face; when a , say, was the axis of rotation and (040) the reflecting face, this displaced vertically reflections from forms with $l \neq 0$. Because of the length of the b -axis, reflections from planes with $k=0$ and with $k=4$ were superposed, save when b was the axis of rotation; photographs from (100) with c the axis of rotation, and from (004) with a the axis of rotation were therefore not used in the testing of the structure. All reflections from planes whose traces in the reflecting face were not normal to the axis of rotation were likewise ignored, because of the probability that the intensities of such reflections are strongly influenced by absorption.

The relative intensities of useful lines on the various photographs were estimated by visual comparison with a scale bearing eighteen lines of darkenings corresponding to various values of the product X-ray intensity times time from 0.25 to 30.

The origin of the unit cell of columbite has been chosen at a center of symmetry. In this case, neglecting extinction, and with the oscillating crystal method as described, a quantity proportional to the integrated intensity of reflection from a plane (hkl) is ωA^2 , where

$$A = \sum_{i,j} A_i \cos(h\xi_{ij} + k\eta_{ij} + l\zeta_{ij}),$$

$$1/\omega = [1 - (u\lambda/d \sin 2\vartheta)^2]^{\frac{1}{2}},$$

$$A_i = \left(\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin 2\vartheta} \right)^{\frac{1}{2}} F_i.$$

The factor $1/\omega$ is a correction for the varying specific times of illumination of planes inclined to the axis of rotation; u is the index (i. e., h , k , or l) corresponding to the axis of rotation, and d is the unit translation along that axis¹). The triple (ξ_{ij} , η_{ij} , ζ_{ij}) are the coordinates of the j^{th} atom of the i^{th} species referred to the axes of the

¹) H. Ott, Z. Physik **22**, 204, 1924.

unit cell; and the summation is over a certain half of the atoms of each kind in the unit cell; namely, that half from which the others are obtainable by inversion through the origin. F_i denotes the usual F factor for the i^{th} kind of atom. The quantity ωA^2 , and less accurately A , must approximately parallel the estimated relative intensities of reflection on any one photograph.

The F -curves employed for iron and oxygen are taken from the tabulation by Bragg and West²⁾. The F -curve for columbium is calculated from Thomas' atomic model according to the method given by the same authors, and is corrected for the heat motion by an arbitrarily chosen factor less than unity and decreasing with increase of ϑ ; the resulting F -values are given in Table IV. Although $MoK\alpha$ radiation

Table IV.
 F -values for columbium.

$\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0	1.2
F	44.0	35.5	30.0	24.8	21.3	18.7	16.3	12.9	10.4	8.6

($\nu/R = 1287$) is softer than the K -edge of columbium ($\nu/R = 1404$) and near it, no correction for the change of the amplitude-ratio in a region of anomalous dispersion is necessary³⁾. The effect of the presence of tantalum in the observed ratio atoms Cb : atoms $Ta = 89:44$ was estimated from the F -curve for tantalum according to the Thomas model to be equivalent to an increase of about 40% in the F -curve employed for columbium. Since this effect is opposite to that of the anomalous dispersion, and in view of the inexactness of the intensity estimates as well as of the F -curves themselves, the presence of tantalum was likewise neglected.

The parameters of the metal atoms along each axis were fixed successively. A -values of high orders from (040) were first examined as functions of the single parameter y_{Cb} on the interval $0 \leq y_{Cb} \leq 0.25$. Allowance was made for the maximum possible contribution to any A from the oxygens; for the higher orders this maximum (equal to $12 A_O$) is conveniently small. Observed inequalities of various lines (Table V, Photographs C and E) sufficed to fix $0.159 \leq y_{Cb} \leq 0.170$, and the

1) Z. Krist. **69**, 139. 1928.

2) From an approximate formula given by Waller (Z. Physik **51**, 224. 1928) the corrected amplitude factor F' is found to be $F - 2.8$. That the magnitude of the effect is small is confirmed by recent measurements of Wyckoff (Phys. Rev. **35**, 215. 1930).

most satisfactory agreement was obtained with $y_{Cb} = 0.163$. The oxygen parameters y_1, y_2, y_3 were then chosen to give agreement for all orders from (040), especially for those for which $A_{Cb} + A_{Fe}$ is small. With y_{Cb} evaluated, the A -values of high-order reflections of form $(hk0)$ (Table V, Photograph C) were treated similarly as functions of the single parameter x_{Cb} , with $-0.25 < x_{Cb} \leq 0.25$; only on the subinterval $-0.04 < x_{Cb} \leq 0.04$ did the A -curves duplicate the observed order of intensities. To explain simply the facts that the intensities of high-order reflections $(hk0)$ appear to be independent of h and to vanish when k is odd, x_{Cb} was made zero¹). The oxygen parameters x_1, x_2, x_3 were then chosen with regard to the intensities of lower orders.

In like fashion, z_{Cb} and u were limited by large-angle reflections of form $(0kl)$ (Table V, Photograph E). They were varied over the intervals $0 \leq z_{Cb} < 0.25$, $0.50 \leq u \leq 0.75$. The use of inequalities alone requires $0.12 \leq z_{Cb} \leq 0.22$, and $u < 0.70$; satisfactory agreement is obtained only within a much smaller region.

The following set of parameters was found to give the best agreement with all of the 127 prisms and pinacoids identified on the oscillation photographs:

$$\begin{array}{llll}
 x_{Cb} = 0.000 & x_1 = 0.333 & x_2 = 0.333 & x_3 = 0.320 \\
 y_{Cb} = 0.163 & y_1 = 0.090 & y_2 = 0.440 & y_3 = 0.750 \\
 z_{Cb} = 0.075 & z_1 = 0.455 & z_2 = 0.450 & z_3 = 0.470 \\
 & & u = 0.600.
 \end{array}$$

Comparison of these parameter values with those for the undistorted Structure C shows that distortion has produced only slight relative shifts along the a and b axes, and a maximum change of 0.05 parallel to the c -axis.

Table V gives the values of ωA^2 calculated with the corresponding atomic positions. If any of the four metal parameters is altered by as much as 0.005, the qualitative agreement is markedly poorer. The oxygen parameters along b seem to be fixed within the same limits. Those along a and c , however, are determined by the intensities at best to a few hundredths; they are fixed at the values given by the assumption that the distance from a columbium atom to an oxygen is $2.0 \pm 0.4 \text{ \AA}$.

¹) Since A_0 is small, one has for these reflections: $A = 4 A_{Cb} \cos [h(x_{Cb} + \frac{1}{4})] \cos k y_{Cb} + (-1)^{h/2} 2 A_{Fe}$ for k even; $A = -4 A_{Cb} \sin [h(x_{Cb} + \frac{1}{4})] \sin k y_{Cb}$ for k odd; and h is necessarily even.

IV. The Discussion of the Structure.

Fig. 4 is a photograph of a model representing one-half of the unit of structure of columbite. Any one string contains only iron or only columbium ions at the center of its octahedra; one layer of iron strings follows two layers of columbium strings. Three metal ions are about each oxygen ion. The interatomic distances are shown in Table VI. Distortion from close packing subsequent to the insertion of the large coordinating ions has resulted in an expansion of all octahedra, the mean increase in the edges of the columbium octahedra from the originally assumed length of 2.76 Å being 4%, and of the iron octahedra 8%. Although no use was made of the principle that edges shared between octahedra should be most shortened, the rule is obeyed by the columbium octahedra; since it appears to be invalid for the iron octahedra, the $Fe^{2+} - Fe^{2+}$ repulsion is unimportant compared to other interionic forces.

While Structure C is in accord with most of the principles that have been suggested for ionic structures, the deviation of the electrostatic valences of the oxygens from the value two is large. Qualitatively, the strength of a bond as defined by Pauling¹⁾ (i. e., the positive potential at the location of the anion arising from a neighboring cation) should

Table V²⁾.

Photograph A: X-rays incident on (100), *b*-axis vertical; oscillation 0—45°; 42 kv. peak; 220 milliamperes-hours.

Equator			2nd Layer Line			3rd Layer Line		
(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$
200	17.	13.9*	220	.04	.24*	230	8.6	2.9*
400	7.5	3.3				430	.5	.19
600	2.0	1.93				630	.00	.00
800	.20	.53						

4th Layer Line			6th Layer Line		
(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$
240	.5	.93*	460	7.0	4.0
440	.25	.13	660	.6	.91
			860	.2	.59

1) Linus Pauling, J. Am. chem. Soc., **51**, 1040—1026. 1929.

2) Reflections marked with an asterisk consisted of the unresolved α -doublet. To render them comparable with others consisting of α_1 alone, the value of ωA^2 for each of them has been multiplied by 4.5.

Table V (continued).

Photograph B: X-ray beam incident on (040), a -axis vertical;
oscillation 0—30°; 40 kv. peak; 75 mah.

Equator			2nd Layer Line		
(hkl)	I	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$	(hkl)	I	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$
040	4.5	2.5*	240	.35	4.3*
			250	v.v.w.	.02*
060	5.5	7.4*	260	40.	23.*
			270	.00	.04*
080	v.w.	.03*	280	.00	.03*
			290	.3	.39*
0.40.0	.35	.45*	2.40.0	.6	.67*
			2.44.0	.00	.04*
0.42.0	~5.	4.4	2.42.0	2.5	3.4*
			2.43.0	.00	.01*
0.44.0	.00	.00	2.44.0	v.w.	.03*
			2.45.0	v.v.w.	.04*
0.46.0	.2	.30	2.46.0	.2	.34*
			2.47.0	.00	.00
0.48.0	.5	.72	2.48.0	.8	4.00

Photograph C: X-ray beam incident on (040), a -axis vertical;
oscillation 20—50°; 40 kv. peak; 225 mah.

Equator			2nd Layer Line			4th Layer Line		
(hkl)	I	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$	(hkl)	I	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$	(hkl)	I	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$
			2.45.0	~.4	.03			
0.46.0	4.0	.30	2.46.0	.6	.24	4.46.0	.35	.44
			2.47.0	.00	.00	4.47.0	.00	.00
0.48.0	4.7	.72	2.48.0	2.5	4.00	4.48.0	4.6	.78
			2.49.0	.00	.00	4.49.0	.00	.00
0.20.0	.2	.04	2.20.0	v.v.w.	.01	4.20.0	v.v.w.	.42
			2.24.0	.00	.00	4.24.0	.00	.00
0.22.0	.35	.13	2.22.0	.25	.13	4.22.0	~.2	.44
			2.23.0	.00	.00	4.23.0	.00	.00
0.24.0	.8	.37	2.24.0	.5	.34	4.24.0	.35	.30
			2.25.0	.00	.00			
0.26.0	.4	.02	2.26.0	~.4	.03			

Table V (continued).
 Photograph D: X-ray beam incident on (010); *c*-axis vertical; oscillation 0—30°; 40 kv. peak; 75 mah.

Equator			1st Layer Line			2nd Layer Line			3rd Layer Line		
(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$
020	4.4?	2.4*	031	42.	13.5*						
040	2.2	2.5*	051	.00	.00*	062	5.	4.4*			
060	8.	7.4*	074	.2	.10*	082	.00	.00*			
080	~.05	.03*	091	2.	4.4	010.2	.5	.45*	093	~2.5	6.6*
010.0	.5	.45*	011.1	.00	.00	012.2	4.5	.43	011.3	.00	.00
012.0	4.5	4.1	013.4	.00	.04	014.2	.00	.04	013.3	.2	.28
014.0	.00	.00	015.4	.5	.44	016.2	~.05	.41	015.3	4.5	4.37
016.0	.2	.30	017.1	.00	.04	018.2	.25	.34			
018.0	.5	.72	019.4	v.v.w.	.02						

Table V (continued).
 Photograph E: X-rays incident on (010), *c*-axis vertical; oscillation 20—50°; 40 kv. peak; 250 mah.

Equator			4st Layer Line			2nd Layer Line			3rd Layer Line		
(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^{2.40-4}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^{2.40-4}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^{2.40-4}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^{2.40-4}$
0.46.0	4.2	.30	0.45.4	2.5	.44	0.44.2	~.05	.04	0.43.3	4.	.38
0.48.0	2.3	.72	0.47.4	.00	.04	0.46.2	.5	.41	0.45.3	6.	4.37
0.20.0	.23	.06	0.49.4	.2	.02	0.48.2	4.	.34	0.47.3	~.15	.01
0.22.0	.5	.43	0.24.4	.2	.13	0.20.2	~.01	.00	0.49.3	.5	.15
0.24.0	4.0	.37	0.23.4	~.4	.04	0.22.2	.2	.06	0.24.3	.8	.43
0.26.0	~.1	.02	0.25.4	.00	.04	0.24.2	.25	.08	0.23.3	.2	.02
0.28.0	.2	.08	0.27.4	.2	.06	0.26.2	~.4	.04	0.25.3	.2	.08

Table V (continued).

Photograph F: X-rays incident on (004); *b*-axis vertical; oscillation 0–30°; 40 kv. peak; 490 mah.
 (The intensity recorded for 0.040 is taken from photographs at larger angles.)

Equator			4th Layer Line			3rd Layer Line			4th Layer Line		
(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$	(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	$\omega A^2 \cdot 10^{-4}$
002	45–30	3.4*	044	~1.	.49*	022	.8	.27*	042	4.2	1.09*
004	8.	2.0	043	.5	.37*	024	.00	.04	044	.00	.00
006	5.	1.12	045	.35	.25	026	v.v.w.	.04	046	~.4	.40
008	4.	.25	047	v.v.w.	.03	028	v.v.w.	.42			
0.040	.00	.01									
5th Layer Line			6th Layer Line			7th Layer Line			8th Layer Line		
053	~.2	.09*	062	6.	9.7*	073	4.5	.49	084	v.v.w.	.04
055	~.2	.24*	064	v.v.w.	.27	075	.6	.34		5.	.69
057	.00	.02	066	5.	2.03						

Table VI.

Interatomic distances in columbite.

Distances equivalent by symmetry are bracketed; shared edges are marked by asterisks.

Iron octahedron			Columbium octahedron		
		Elec. valence of oxygen			Elec. valence of oxygen
Fe_2-O_{13}	2.12 Å	2	Cb_3-O_{24}	4.86 Å	$4\frac{1}{2}$
Fe_2-O_{18}			Cb_3-O_{13}	2.04	2
Fe_2-O_{21}			Cb_3-O_{12}	2.05	2
Fe_2-O_{25}	2.10	$4\frac{1}{2}$	Cb_3-O_{36}	2.09	$2\frac{1}{2}$
Fe_2-O_{24}			Cb_3-O_{38}	2.44	$2\frac{1}{2}$
Fe_2-O_{26}	2.44	$4\frac{1}{2}$	Cb_3-O_{37}	2.12	$2\frac{1}{2}$
$O_{24}-O_{21}$			$O_{12}-O_{38}$	2.64*	
$O_{25}-O_{26}$	2.79		$O_{13}-O_{37}$		
$O_{13}-O_{21}$			$O_{37}-O_{38}$	2.70	
$O_{18}-O_{25}$			$O_{12}-O_{13}$	2.76	
$O_{24}-O_{25}$	2.93*		$O_{12}-O_{24}$	2.84	
$O_{21}-O_{26}$			$O_{36}-O_{37}$	2.86	
$O_{13}-O_{18}$	3.07		$O_{12}-O_{37}$	2.88	
$O_{21}-O_{25}$	3.07		$O_{24}-O_{36}$	2.88	
$O_{13}-O_{24}$	3.08		$O_{24}-O_{38}$	3.02	
$O_{18}-O_{26}$			$O_{13}-O_{26}$	3.04	
$O_{13}-O_{26}$	3.22		$O_{13}-O_{24}$	3.08	
$O_{18}-O_{24}$			$O_{36}-O_{38}$	3.20	
Average			Average		
O—O	3.00		O—O	2.87	

be considered to increase with decreasing anion—cation distance, and the columbium-oxygen distances should be observed to decrease in the order $Cb-O_3$, $Cb-O_1$, $Cb-O_2$. In agreement with this prediction, what seems to be the most satisfactory agreement between calculated and observed intensities appears when the distance $Cb-O_2$ is shorter by approximately 0.4 Å than any other columbium-oxygen distance. That $Cb-O_3$ is larger than $Cb-O_1$ is uncertain.

Brögger and Prior have observed a close crystallographic relationship between columbite and brookite¹). It is now seen that the structure of columbite also is similar to the structure of brookite; the two are differentiated only by the manner in which successive strings are connected, and consequently by the number of edges shared per

1) G. T. Prior, Min. Mag., 18, 247. 4903; W. C. Brögger, Min. Südnorw. Granitpeg., 71, 4906.

octahedron. It is satisfactory to find that with the replacement of quadrivalent cations by bivalent and quinquevalent ones, that is, with the change from the molecule Ti_3O_6 to the molecule $FeCb_2O_6$, the number of shared edges per octahedron in otherwise similar structures decreases from three to two, but little significance can be attached to this until additional related structures have been solved.

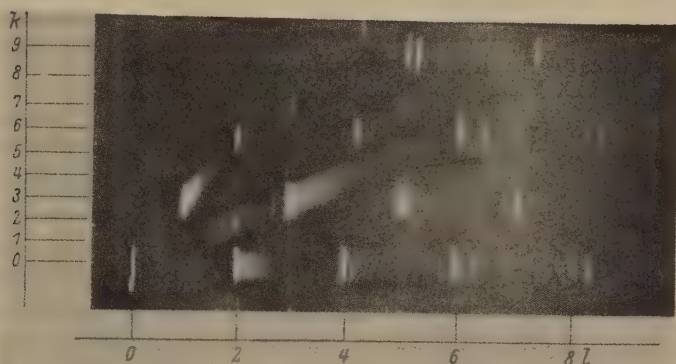


Fig. 5. Photograph D (see Table V).

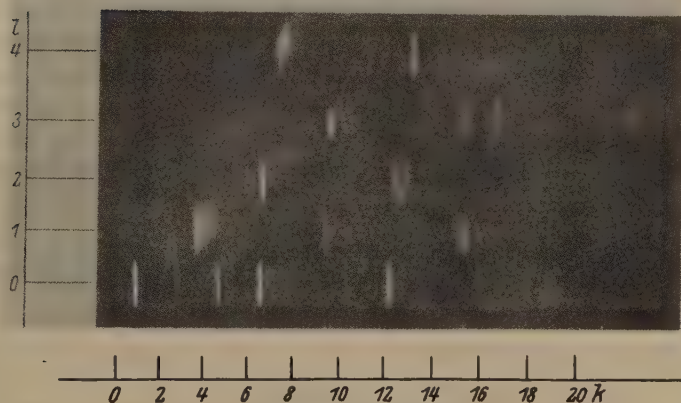


Fig. 6. Photograph F (see Table V).

The undistorted Structure C is exactly the Structure A which was built up in the study of brookite¹) except for the tripling of the unit caused by the presence of the two kinds of metal atoms. The two oscillation photographs shown in Figs. 5 and 6 evidence strikingly the pseudo-unit, with a b -axis one-third that of columbite, and with the same

¹) Pauling and Sturdivant, *l. c.*, 248—249.

distribution of symmetry elements. They led early in the present study to the prediction¹⁾ that the columbite unit would prove to be a triple of the unit of Structure *A*, and to the rapid derivation by the coordination theory alone, with no assumption of close packing, of both Structure *C* and Structure *E*. Only when it was proved that no structure of the proper symmetry containing strings of octahedra could satisfy the electrostatic valence principle exactly was the hypothesis of close packing substituted for the hypothesis of strings of octahedra. It has been seen that it was at least impracticable to apply the later hypothesis in a form more lenient than the earlier one.

The writer is indebted to Professor Linus Pauling for suggesting the study of columbite, and wishes to express his appreciation of much valuable advice received from him in the course of the work.

Summary.

A crystal of columbite-tantalite, $(Fe, Mn)(Cb, Ta)_2O_6$, containing principally columbite was found by the use of Laue and oscillation photographs to have an orthorhombic unit of structure of dimensions $a = 5.082 \text{ \AA}$, $b = 44.238 \text{ \AA}$, $c = 5.730 \text{ \AA}$, containing four molecules. The space-group is V_h^{14} . By the use of the coordination theory and of close packing, a number of possible structures were devised, and one was shown to have the observed unit and symmetry, and to explain the intensities of reflections on oscillation photographs. Its structural element is an octahedron of oxygen ions about a metal ion; each octahedron shares two edges with adjoining ones to form strings of either columbium octahedra alone or of iron octahedra alone, and the strings are united by the sharing of corners. A diagram of the structure is shown in Fig. 3, a model in Fig. 4.

Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology.
Contribution No. 254.

Received May 12th, 1930.

1) This conclusion was first drawn by Professor Pauling.

7. Korrosion und Regeneration der Porphy-Quarze.

Genetisch-morphologische Studie

von

Georg Laemmlein in Leningrad.

(Mit 45 Textfiguren.)

Die oberhalb 575° beständige, hexagonale Modifikation des Quarzes kristallisiert aus der magmatischen Schmelze saurer Effusivgesteine in Form von idiomorphen, hexagonalen Bipyramiden mit unbedeutender prismatischer Abstumpfung. Solche Fälle sind jedoch eher als Ausnahmen anzusehen, und in Schnitten von Dünnschliffen trifft man eher Kristalle mit abgerundeter Form, die nur durch verschiedene Einbuchtungen und schlauchförmige Kanäle der Grundmasse gestört wird, weiterhin Kristalle, die an einer Seite deutliche kristallographische Begrenzungen aufweisen, an der anderen indessen eine gewölbte oder eine nach innen gebogene Begrenzung, lappig getrennte Kristallindividuen usw. Diese ungeheure Mannigfaltigkeit in der Tracht der Quarzeinsprenglinge aus Quarzporphyren verwandten Gesteinen, welche, ohne Zweifel, eine Folge verschiedener Ursachen ist, wird in der beschreibenden petrographischen Literatur meist auf eine einzige Ursache zurückgeführt — die magmatische Korrosion.

F. Fouqué und A. Michel Lévy haben wohl als erste die Bezeichnung «quartz corrodé» für vom Magma gleichsam zerfressene, abgeschmolzene Kristalle vorgeschlagen, in dem sie den sekundären Charakter dieser Erscheinung vermuteten: «Les quartz bipyramidés globuleux sont souvent cassés, usés mécaniquement, rongés par des actions chimiques postérieures à leur consolidation. Le magma encaissant y pénètre en pédoncules renflés, arondis» (1). Diese eigentlich nur ungenügend begründete Vermutung gilt jetzt in weiten Kreisen als geläufige Erklärung jeder Irregularität in der Form der Quarzeinsprenglinge im Porphyr.

Mit der Anwendung der physikalischen Chemie auf die Petrographie wurden einige mehr oder weniger erfolgreiche Versuche gemacht, diese Erklärung theoretisch zu begründen [A. Lagorio (2), F. Loewinson-Lessing (3), L. Milch (4)].

Jedenfalls kann man es für zweifellos möglich halten, daß im Magma Bedingungen bestehen können, bei denen die früher ausgeschiedenen Porphyreinsprenglinge wirklich einer Wiederauflösung durch magmatische Schmelze unterworfen werden. Diese einzige universelle Erklärung galt jedoch für die in morphologischer Hinsicht verschiedenartigsten Störungen der Regularität in der Tracht der Quarzkristalle, was sich deutlich in den zahllosen Bezeichnungen widerspiegelt, die auf die Zerstörungsarbeit des Magma hinweisen: korrodierter, resorbierter, abgeschmolzener Kristall, Korrosionsschläuche, Lösungsschläuche, Korrosionseinbuchtung, einseitige Korrosion usw.

Neben einer chemischen, oder für den Quarz vielmehr einer kaustischen Erklärung der Rundung der Quarzeinsprenglinge und einer einseitigen Störung ihrer Ganzheit, suchten andere Vorschläge eine mechanische Erklärung dieser Erscheinungen. In der Tat trifft man zunächst ziemlich oft Beschreibungen unregelmäßiger Bruchstücke von Porphyrkristallen.

E. Haase schreibt: »Der Quarz ist vielfach rissig. Es herrschen Bruchstücke vor, und diese weisen oft ausgeprägt muschelige Konturen auf. Da, wo die Fluktuationsstruktur herrscht, sind von den Quarzkristallen die Spitzen abgesplittert, und es kommen auch sonstige randliche Kataklasen vor. Diese Zertrümmerungen stehen sicher zur Fluktuation in Beziehung, da weitere Pressionserscheinungen, wie sie der Gebirgsdruck zu verursachen pflegt, fehlen« (5).

R. Küch, welcher den Korrosionserscheinungen keine ausschließliche Bedeutung beimaß, bestand darauf, daß abgerundete und einseitig deformierte Kristalle dank schaligen Zerspaltungen entstanden sind: »Die Quarz-Einsprenglinge der Dacite sind ebenso wie diejenigen anderer porphyrischer Gesteine von außerordentlich zahlreichen Sprüngen und Rissen durchsetzt, welche sehr oft in einer dem Kreis- bis Eirunden genäherten Linie verlaufen. Diese Sprünge sind zweifellos bei der Abkühlung des Quarzes entstanden, und zwar wenigstens zum Teil zu einer Zeit, wo das einhüllende Magma sich noch in flüssigem Zustande befand. Ein Auseinanderlösen der Kristalle nach diesen Zerberstungsflächen brachte zum größten Teil die so oft höchst eigentümlich gestalteten Quarze zustande, wie man sie in den Ergußgesteinen vorfindet. Namentlich sind darauf zum weitaus größten Teil die eigentümlich einseitig deformierten Quarz-Einsprenglinge zurückzuführen« (6).

R. Küch legte mit Recht auch auf die Wachstumserscheinungen großes Gewicht: »Ohne die Existenz von Korrosionserscheinungen in bestimmten Fällen und an bestimmten Mineralien ganz in Abrede zu stellen, bin ich geneigt, die bei weitem größere Menge dessen, was so genannt wird, auf andere Faktoren zurückzuführen, und zwar im allgemeinen auf Wachstumsdeformitäten« (6). Er lenkte seine Aufmerksamkeit darauf, daß die Formunregelmäßigkeiten der Feldspat-Einsprenglinge von den zonal geordneten Glaseinschlüssen parallel zu ihren unregelmäßigen Konturen umgeben werden.

Es ist hier wohl am Platze, F. Zirkels vollkommen richtige Bemerkung anzuführen: »Mit dem Ausdruck Korrosion ist man übrigens wohl oft allzu freigebig gewesen: es ist gewiß nicht gerechtfertigt, in jeder formellen Irregularität, in jeder Einbuchtung des Umrisses, welche die Ausscheidungen aus einer Grundmasse aufweisen, gleich das Werk äußerlicher mechanischer oder chemischer Verstümmelung zu erblicken, und die Möglichkeit eines irregulären Wachstums ganz außer Augen zu lassen« (7).

Aber andererseits sind Versuche gemacht worden, alle Eigenheiten der äußeren Tracht und der inneren Struktur der Porphyrquarze völlig auf primäre Erscheinungen zurückzuführen. E. Bořickýs Meinung im Jahre 1882 war folgende: »Die Einkerbungen und Einbuchtungen der Quarzkörner durch die Grundmasse liefern den Beweis dafür, daß die Grundmasse schon zur Zeit der Bildung der Quarzeinsprenglinge eine festere Konsistenz angenommen haben muß, da sie der Kristallisationskraft des Quarzes kräftigen Widerstand geleistet hatte. Und die Einschlüsse der Grundmasse in den Quarzeinsprenglingen und ihre mit der übrigen Grundmasse identische strukturelle Beschaffenheit sprechen dafür, daß das Festwerden der Quarzeinsprenglinge und das der Grundmasse unter denselben Verhältnissen stattfand. Daraus geht hervor, daß die Erstarrung des Quarzes und der Grundmasse ziemlich rasch nacheinander, ja vielleicht gleichzeitig stattfand« (8).

Dieser Meinung schließt sich P. J. Holmquist (9) im Jahre 1902 in seinem kurzen Aufsatz nahezu an, wo er die Vermutung ausspricht, daß die Quarzsubstanz in flüssigem Zustande kraft der Liquefaction sich in Form von Tropfen, die Grundmasse in Lösung enthalten, absondert, und bei der Erstarrung die Beimischungen sich in Form von Einschlüssen, Schläuchen und Schichten ausscheiden.

Auf eine solche Erklärung der Bildungen von Quarzeinsprenglingen im Quarzporphyr kam im Jahre 1925 J. Bindrich (41) zurück. Doch P. J. Holmquist selbst, der dieselben aus dem Quarzporphyr von Hammarudda auf Åland gelösten Quarzkristalle benutzte, meint schon in seinem Aufsatz im Jahre 1915, welcher speziell den »Korrosionsformen« des Quarzes gewidmet ist: »Die wurmlochähnlichen Bildungen im Porphy Quarz, die meistens, aber vielleicht nicht immer, mit der Oberfläche in Verbindung stehen, können möglicherweise Überreste einer früheren mikropegmatischen oder mikropoikilitischen Struktur, die beim Fortgang der porphyrischen Kristallisation wieder zerstört worden ist, darstellen« (40). Schon viel früher, bereits im Jahre 1899 hat derselbe Verfasser einige Zweifel bezüglich der »magmatischen Korrosion« ausgesprochen (40).

Im Jahre 1925 beschrieb schon G. W. Bain (42) skelettartige Quarzkristalle von bizarrer Form aus dem vitrophieren Rhyolith Agate Point im Sinne der Zusammenwirkung zweier Ursachen: des skelettartigen Wachstums und der nachfolgenden Korrosion — des Abschmelzens. Besondere Aufmerksamkeit ist der Existenz der vorwiegenden Wachstumsrichtungen gewidmet.

Ein sehr auffälliger Quarz erfüllt von zonal geordneten, großen Einschlüssen und Einbuchtungen der Grundmasse, aus Syenith-Porphyr, ist von H. C. Gunning (43) beschrieben.

Es ist natürlich das richtigste, die skelettartige Tracht der Quarzeinsprenglinge durch Wachstumserscheinungen zu erklären, aber auch hier wird in der Literatur an erster Stelle die Rolle der Korrosion hervorgehoben. So schreiben L. Duparc und F. Pearce: «Quartz est bipyramidé comme dans les quartz-porphyr, toujours très corrodé, quelquefois même réduit à l'état de squelette» (44).

Es ist äußerst wichtig, daß die bei der Glasschmelze künstlich erhaltenen Quarzkriställchen, mit deren Studium G. V. Wilson (45) sich befaßte, ebenso eine skelettartige Tracht aufweisen. In Schnitten, die senkrecht zur Hauptachse sind, haben sie eine sechsstrahlige Form von abgerundeten Ecken.

Man möge sich auch daran erinnern, daß man sehr charakteristische, skelettartige Bildungen unter solchen verbreiteten magmatischen Mineralien antrifft, wie Augit, Olivin, Leucit, Magnetit.

C. A. McMahon (46) beobachtete polysynthetische Verwachsungen einiger Quarzkörner in normaler Lage mit Einschichtungen der Grundmasse zwischen ihnen. Beim Auseinanderlösen solcher Verwachsungen erhält man Bruchstücke von irregulärem Umriß.

F. Angel (47) versuchte einige morphologische Eigenheiten der Porphy Quarze zu benutzen, um in Effusivgesteinen Porphyreinsprenglinge von Fremdlingen (aufgenommenem Quarz) zu unterscheiden.

Doch kann man unmöglich der Behauptung beistimmen, daß die Schläuche der Grundmasse als Auflösungsschläuche anzusehen sind.

Es wird die Aufgabe dieser Arbeit sein zu zeigen, daß an der Bildung der eigenartigen »Irregularitäten« der Quarzeinsprenglinge in Quarzporphyren sowohl Wachstumserscheinungen, als auch Abschmelzung,

ebenso wie mechanischer Bruch (von Parallel- oder Zwillingsverwachsungen) teilnehmen, und daß die Tätigkeit aller dieser Faktoren eine völlig verschiedene Wirkung auf die Tracht der Quarzkristalle ausübt. Endlich soll diese Arbeit die wenig bekannte aber weit verbreitete Erscheinung der Regeneration der so oder anders deformierten Quarzkristalle in den Quarzporphyren darstellen.

Als Untersuchungsmaterial zur vorliegenden Arbeit dienten Quarzkristalle, die in einer Menge von einigen Tausend aus den zerstörten Quarzporphyren des Samschwildoberges (Bezirk von Belyj Kljutsch, 60 km von Tiflis, Transkaukasien) gesammelt wurden. Außerdem fand ich eine Bestätigung meiner Beobachtungen an Kristallen aus Esterel (Frankreich), Saubachriß (bei Falkenstein i. S.), Roter Stein (bei Chemnitz), Verespatak (Siebenbürgen), der Insel Elba, Sangesur (Transkaukasien). Dr. J. Drugman, Dr. J. Bindrich, Prof. A. E. Fersmann und Herrn Geologen W. G. Gruschewoj spreche ich meinen tiefen Dank für die freigebig mir zur Verfügung gestellten Kristalle aus den erwähnten Fundorten aus.

Der Quarzporphyr vom Samschwildo ist mesozoischen Alters; er hat die Form eines entblößten Lakkolithen, den jedoch ein darüberliegender mächtiger Strom junger Basalte deckt, so daß sich alle Einzelheiten in der Geologie der Quarzporphyre unserem Auge entziehen. Auf einer Fläche von 2 km² ist der Quarzporphyr frei von der Basaltdecke. Die Schlucht des Fließchens Tschiw-Tschaw durchschneidet ihn bis zu einer Tiefe von 200 m; doch ist kein unterlagerndes Gestein gefunden worden. Die Quarzkristalle ließen sich sehr leicht aus dem zerstörten Gestein lösen.

Es ist sehr charakteristisch, daß man unter Kristallen, die an einem begrenzten Punkte des Fundortes gesammelt waren, sowohl scharfkantige, symmetrisch gebildete, als auch einseitig deformierte, ebenso glatte und solche, deren Flächen von skelettartiger Skulptur durchsetzt sind, antreffen kann. Die relativen Mengen von Kristallen verschiedener Typen bleiben sich in der ganzen Masse der Quarzporphyre ungefähr gleich; auch in dem Umfang der Kristalle gibt es keine wesentlichen Unterschiede. Man kann im ganzen Gestein in gleichmäßiger Verteilung Kristalle von 0,5 mm bis 20 mm antreffen.

Eine eingehende Durchsicht der Kristalle zwecks ihrer Systematisierung nach ihrem äußeren Aussehen zeigte, daß einige der »Korrosion« zugeschriebene Erscheinungen sich mit Erfolg durch Wachstumserscheinungen erklären lassen. Beweise für diese Annahmen lieferten eine ganze Reihe von zonalen Hüllen primärer Glaseinschlüsse, an welchen man die Geschichte des Quarzeinsprenglings von der Entstehung des Kristalles im Magma und bis zum Moment der Erstarrung des Gesteins ablesen kann.

Doch solche zonalen Hüllen sind nur in dicken Schliffen zu beobachten (etwa 0,5 mm); in dünneren Schliffen bleiben nur einzelne, nicht zu Zonen verbundene Glaseinschlüsse bemerkbar. Ungeachtet dessen, daß solche Hüllen in großen Quarzkristallen aus Quarzporphyren in einer ganzen Reihe von Fundorten angetroffen wurden, gibt es in der Literatur nur eine hierher fallende Beobachtung von E. Balogh (18). Das läßt sich natürlich nur dadurch erklären, daß in der Petrographie ausnahmslos nur Dünnschliffe angewandt werden. Dabei kann man in Dünnschliffen nur solche Schnitte beobachten, für welche bei der Beurteilung der äußeren Form eines einigermaßen komplizierten Körpers große Unsicher-

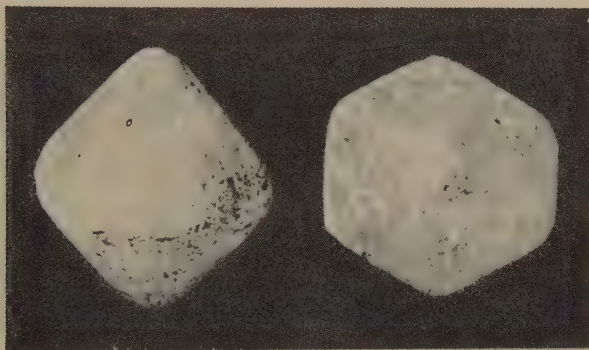


Fig. 4. Ein Quarzkristall aus den Quarzporphyren vom Samischwildo, seitwärts und von oben gesehen. Ein »faltiges Wachstum« auf den Kanten und der Spitze bei der Regeneration des leicht abgeschmolzenen Kristalles. Die Kanäle der die Vertiefungen ausfüllenden Grundmasse erscheinen weiß. Die entgegengesetzte Seite ist von den durch den Kristall gehenden Strahlen beleuchtet, so daß die Kanäle der undurchsichtigen Grundmasse schwarz sind. Die Kristalle auf allen folgenden Abbildungen stammen aus demselben Fundort, und die Vergrößerung der Kristalle ist 2 bis 4.

heiten bestehen. Schnittserien, welche beim mikroskopischen Studium im Gebiet der biologischen Disziplinen von großem Nutzen sind, sind der Petrographie noch ganz ungewohnt, obwohl P. J. Holmquist (10) die Oberfläche einer Quarzplatte studierte, indem er sie nach und nach abschliff und die Veränderungen in der Anordnung der Einschlüsse und Kanäle der Grundmasse abzeichnete.

Dicke Schliffe aus mehr oder weniger durchsichtigen Kristallen füllen teilweise diese Lücken in den Methoden der mikroskopischen Untersuchungen aus, da man in solchen mit viel größerer Sicherheit über das äußere Aussehen und die innere Struktur des Einsprenglings urteilen kann. Besonderen Wert für kristallogenetische Untersuchungen gewinnen

solche Schliffe von Kristallen, welche eine Reihe zonaler Hüllen von Einschlüssen aufweisen (z. B. der sogenannte »Hemdenquarz«).

Die zonalen Hüllen der Glaseinschlüsse erlauben, als primäre Erscheinungen leicht über den Charakter verschiedener Abweichungen von der normalen Kristalltracht zu urteilen, indem sie unmittelbar zeigen, ob diese Abweichungen durch primäre oder sekundäre Erscheinungen hervorgerufen wurden. Diese von F. Zirkel (7) entwickelte Methode war bereits zum Beweis des sekundären Charakters von Flüssigkeitseinschlüssen angewandt worden (49).

Die zonalen Hüllen der Glaseinschlüsse, von denen in großen Kristallen bis zwanzig vorkommen, ergeben stets leicht gerundete Ecken. Offenbar wird die Entstehung einer dichten Schicht von Einschlüssen auf den

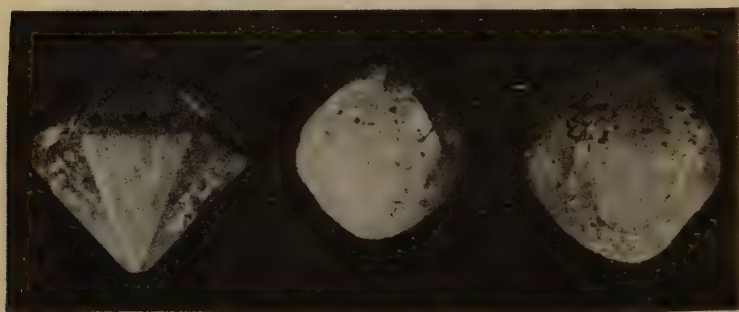


Fig. 2. Ein ideal gebildeter scharfkantiger Kristall. Ein stark abgeschmolzener Kristall. Ein Kristall, der nach der Abschmelzung zu regenerieren begann. Die Erscheinung mehrköpfigen und faltigen Wachstums am Prisma.

Kristallflächen durch die Eigenheiten schnellen Wachstums hervorgerufen. Dieses Wachstum beginnt nach Perioden der Abschmelzung des Kristalles, welche alle Kanten und Spitzen des Kristalles ziemlich abglättet. Bei einem solchen Prozeß aufeinanderfolgender Erscheinungen wie Wachstum — Auflösung — Wachstum, bedecken sich die Kanten und die Spitze des Kristalles mit wenig tiefen Falten, welche durch das skelettartige Wachstum auf den abgeschmolzenen Kanten hervorgerufen werden. Ein solcher auf Fig. 4 abgebildeter Kristall gibt im Schnitt feinzackige Umrisse, welche zuweilen z. B. als Resorptionsaureole [F. Wolff (20)] bezeichnet wurden.

Außerdem beobachtet man an einigen Kristallen Resultate einer intensiven Abschmelzung, wobei die Auflösung in der Richtung der Hauptachse stärker vor sich geht. Man erhält einen fast kugelförmigen Körper mit kaum bemerkbaren Flächen ($10\bar{1}1$), wie beim mittleren Kristall auf Fig. 2.

Das ist natürlich ein extremes Beispiel, und zwischen diesem und dem einer leichten Abschmelzung, die in der äußeren Kristalltracht keine wesentlichen Störungen hervorruft, gibt es eine Menge von Übergangsformen. Solche stark abgeschmolzene Kristalle kann man neben einem völlig deutlich erscheinbaren Kristall (Fig. 2) antreffen, was sich nur durch die Möglichkeit einer freien Wanderung der Kristalle aus einem Teil des Magmas in einen anderen, wo sie einer Abschmelzung unterworfen wurden, erklären läßt.

Einer solchen intensiven Abschmelzung wurden die Kristalle nicht nur in der Schlußphase des magmatischen Prozesses unterworfen, sondern auch in früheren Wachstumsperioden der Einsprenglinge. Das kann man auf Fig. 3 sehen, wo die Zonen einer Aufeinanderfolge entsprechend von Wachstum — Auflösung — Wachstum durch Abschmelzung abgeschnitten sind. Auf der abgeschmolzenen Oberfläche ist danach neue Quarzsubstanz angewachsen. Die Beendigung der Abschmelzungsperiode durch neues Wachsen beobachteten A. Osann (24) und F. Rinne (22).

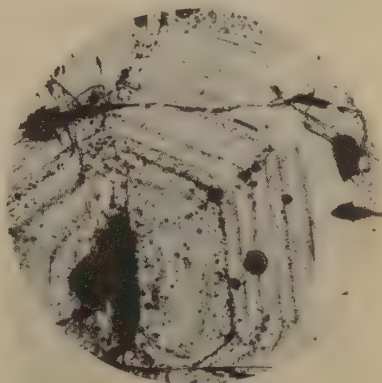


Fig. 3. Schnitt durch die Kristallmitte \perp der optischen Achse. Vergrößerung 40 fach. Im Inneren der sechseckigen Zonen ein Hornblendekristall, welcher bei der Kristallisation des Quarzes als Keim diente. Die sechseckigen Zonen sind durch intensive Abschmelzung rund abgeschnitten. Nach der Abschmelzung erneuerte sich das Wachstum.

Ein stark abgeschmolzener Kristall (wie auf Fig. 2) regeneriert bis zu einem mehr oder weniger normalen Aussehen. Da aber die abgeschmolzene, abgerundete Oberfläche in den Gebieten der Spitzen und Kanten dem Wachstum nicht günstig ist, ist hier die Regeneration mehrköpfig; es bilden sich ziemlich tiefe, von der Grundmasse ausgefüllte Falten (der rechte Kristall auf Fig. 2).

Diese magmatische Regeneration hat jedoch nichts gemeinsam mit der postvulkanischen, hydrothermalen Regeneration, bei welcher auf dem Einsprengling eine Schicht des unterhalb 575° beständigen Quarzes anwächst. Solche von E. Balogh (48) beschriebene Kristalle werden oft auch in Samschwildo angetroffen.

Einem solchen mehrköpfigen Wachstum sind besonders günstig die der abgeschmolzenen Kristallspitze naheliegenden Teile; zwischen der Gruppe von kleineren Spitzen bleiben schlauchförmige Zwischenräume zurück, die von der Grundmasse ausgefüllt werden.

Man muß bemerken, daß nach dem Auftreten normaler Wachstumsformen auf einer abgeschmolzenen, irrationalen Kristalloberfläche (d. h. beim Erscheinen mehrköpfiger, stufenartiger Formen) der Kristall, die neue Form bewahrend, weiterwüchse und sich niemals von dieser stufenartigen, mehrköpfigen Form befreien könnte, wenn nicht abwechselnd neue Perioden gemäßigten Abschmelzens und Regenerierens eintreten würden, welche allmählich die Oberfläche des Kristalles ausgleichen und

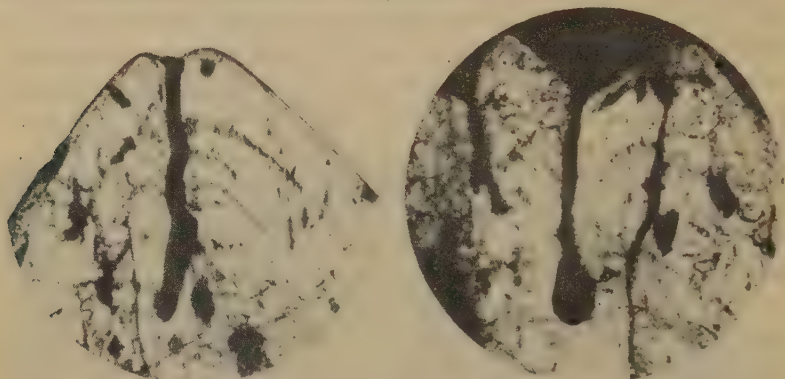


Fig. 4. Schnitt durch die Kristallspitze nach $(11\bar{2}0)$. Vergrößerung 42fach. Ein schlauchförmiger Kanal der Grundmasse zwischen zwei Spitzen. Die aufeinanderfolgende Lage der Spitzen ist durch sieben Zonen von Glaseinschlüssen bezeichnet, welche beim Schlauch eine Einbuchtung bilden. Unten sind große Einschlüsse der Grundmasse von negativer Form.

Fig. 5. Schnitt durch die Kristallspitze nach $(10\bar{1}0)$. Vergrößerung 42fach. Schlauchförmige Kanäle der Grundmasse. Am Anfang des großen Schlauches sitzt ein Magnetitkriställchen. Der schwarze Streifen rechts ist ein Riß im Kristall. Der Kanalbildung geht eine unregelmäßige, stark faltige Oberflächenform in der Nähe der abgeschmolzenen Spitzen voraus.

ihm eine fast normale Form geben. Dabei bilden sich große isolierte Einschlüsse der Grundmasse, welche die Form eines negativen Kristalles haben.

Gerät aber beim stufenartigen Wachstum ein fremder Kristall von Hornblende, Zirkon oder Magnetit usw. von genügender Größe in eine Vertiefung zwischen den Spitzen oder in eine Falte des Prisma, so ist hier die Möglichkeit eines Ausheilens einer solchen Vertiefung sehr erschwert. Gleich hinter einer solchen mehr oder weniger erweiterten Vertiefung in Sackform, zieht sich durch eine Reihe von Zonen ein langer Schlauch bis zur Peripherie des Kristalles. An der Mündung eines solchen Schlauches bleibt stets eine Gruppe von Spitzen erhalten.

Daß diese Schläuche wirklich eine Folge von Wachstumserscheinungen sind und keineswegs die Folge einer Auflösung, Korrosion, Resorption und ähnlicher sekundärer Störungen des Kristalles, bezeugen die zonalen Hüllen, welche in der Nähe der Schläuche durch Einbiegung die aufeinanderfolgende Lage der Spitzen um die Schlauchmündung herum bezeichnen (Fig. 4 und 5). Beim Betrachten (Fig. 4) muß man nur die rhombenförmigen, auf sieben Zonen verbreiteten Glaseinschlüsse ins Auge fassen, ohne die regellos über den ganzen Schliff zerstreuten, sekundären Flüssigkeitseinschlüsse zu beachten. Fig. 5 zeigt einen schlauchförmigen Kanal der Grundmasse zwischen den Kristallsnitzen, deren Bildung eine starke Abschmelzung vorausging, und bei deren Regeneration sich unbedeutende Hügelchen bildeten.

Einen derart deutlich primären Charakter der Schläuche der Grundmasse kann man leicht aus den Schnitten \parallel der optischen Achse erkennen. Dies betrifft die Schläuche, welche von der Kristallspitze in die Tiefe gehen, da die Zonen hierdurch sehr dicht angeordnete und außerdem größere Einschlüsse gebildet sind, was natürlich für die Beobachtung günstig ist. In den Schnitten \perp der optischen Achse, welche durch die Mitte des Kri-

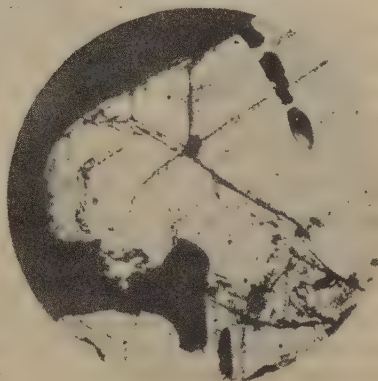


Fig. 6. Schnitt durch die Kristallmitte \perp der optischen Achse. Vergrößerung 12fach.

stalles gehen, sieht man die Zonen jedoch wesentlich weniger deutlich; darum geben die schlauchförmigen Kanäle nicht immer eingebuchtete Zonen der Einschlüsse. So zieht sich auf Fig. 6 hinter dem Kristall der Hornblende, welcher an die prismatische Fläche eines Quarzkristalles angewachsen ist, eine flache Schleppe der Grundmasse. Im Schliff sieht man keine einbiegenden Zonen, da die fremde Schicht zu dünn ist. Hieraus folgt jedoch keineswegs, daß diese Erscheinung als sekundär anzusehen ist, d. h. daß im Quarzkörper durch Korrosion eine seltsame Vertiefung ausgegagt war, aus welcher nachher ein Kristall eines Fremdkörpers herauswuchs, wie das F. Angel (17) dargestellt hat. In der alten Literatur wurden solche Fälle einfach als Einschlüsse beschrieben, die mit der äußeren Grundmasse in Verbindung stehen. Sehr gute Illustrationen in Quarz eingewachsener Hornblendekriställchen hat A. Cossa (23) geliefert.

Ein seltener Fall eines periodisch abgeschnürten Einschlusses ist auf Fig. 6 rechts oben abgebildet. Besonders charakteristisch für diesen Fall

ist, daß der erste tropfenförmige Teil durchsichtiges gelbes Glas geblieben ist, der eine große Gasblase enthält, während der übrige Teil vollständig kristallisiert ist und sich durch nichts von der Grundmasse unterscheidet. Im glasigen Teile sieht man einige Zirkonkriställchen (besonders deutlich sind sie im Endteil zu sehen, welcher vielleicht die Bildung des ganzen Einschlusses hervorgerufen hat).

A. Stelzner (24) wies als erster darauf hin, daß die Einschlüsse glasig bleiben, während die sie umgebende Grundmasse völlig mikrokristallinisch ist.

Durch das skelettartige, mehrköpfige, stufenartige Wachstum lassen sich alle Arten sogenannter röhren-, schlauchförmiger und darmartiger Einbuchtungen völlig erklären. Die Auflösung oder Abschmelzung ohne chemische Zerstörung glättet nur die Spitzen und Kanten ab; wie alle Beobachtungen gezeigt haben, gehen dabei sogar die schon vorhandenen Schläuche der Grundmasse nicht (nur wenige) tief ins Innere, sondern werden sogar nicht breiter. Auf der Oberfläche stark abgeschmolzener Kristalle sind die Schlauchmündungen sehr eng (Fig. 2). Offenbar wurde die Zirkulation der Schmelze in solchen Kapillarzweischenräumen durch die Zähigkeit der letzteren gehemmt. Man hat ziemlich tief in den Quarz gehende Risse beobachten können, welche sich während der Erstarrung des Magmas, als die Kristalle bereits existierten, gebildet hatten. Längs derselben ging nicht nur keine Auflösung vor sich, sondern die durch den Riß eingedrungene Schmelze heilte den Riß, indem sie sekundäre Glaseinschlüsse bildete.

Neben Lösungsschläuchen, Korrosionsschläuchen u. ä. wurden in der Literatur jedoch mehrfach Fälle von einseitiger Korrosion beschrieben. Hinsichtlich eines solchen Falles schrieb H. Rosenbusch: »Eine merkwürdige Erscheinung, die noch nicht mit voller Sicherheit erklärt werden kann, ist es, daß die Abschmelzungen, Korrosionen in den ersten Stadien oft einseitig sind« (25).

Die tatsächliche spezifische Homogenität des magmatischen Elementes, wo wachsende oder sich auflösende kristallinische Einsprenglinge, im Gegensatz zu den Bedingungen in Gängen, frei suspendiert sind, läßt keine Entstehung irgendwelcher einseitiger unsymmetrischer Bildungen zu. Man hat versucht die Entstehung solcher einseitiger, deformierter Kristalle durch mechanischen Bruch zu erklären. Es ist wahrscheinlich, daß dieses in Wirklichkeit auch zum Teil zutrifft.

Über die Hälfte des ganzen gesammelten Materials erwies sich als subparallele Verwachsungen zweier oder mehrerer Kristalle und gegen 2% derselben als Verwachsungen mit nicht parallelen Achsen. In einigen Fällen bestanden die Verwachsungen aus 8—10 Individuen. Nach E. Baloghs (26)

Beobachtung gibt es zwischen den verwachsenen Kristallen stets eine ganz dünne Zwischenschicht der Grundmasse. Dank diesem Umstande können die verwachsenen Kristalle leicht voneinander getrennt werden.

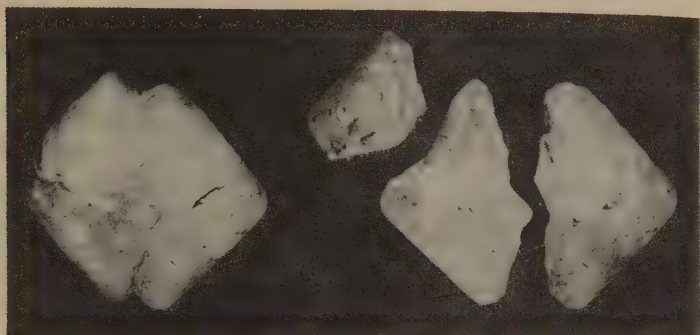


Fig. 7. Eine parallele Verwachsung dreier Kristalle. Dieselbe Verwachsung künstlich in ihre drei Bestandteile getrennt.

Auf Fig. 7 ist eine Verwachsung von drei Kristallen abgebildet und nebenbei die drei gleichen voneinander getrennten Kristalle.

Eine solche Trennung der Verwachsungen geschah auch in der magmatischen Schmelze, und es gibt eine Menge von derart deformierten Kristallen [C. A. McMahon (16)].

In Schnitten müssen solche Bruchstücke, ähnlich wie auf Fig. 7, seltsame Umriss aufweisen, welche man für eine »einseitige Korrosion« halten kann. Auf Fig. 8 ist ein Schnitt durch die Verwachsung abgebildet, wo zwei Kristalle noch vereinigt sind, der dritte jedoch abgefallen ist; den Raum den er eingenommen hatte, hat die Grundmasse ausgefüllt. Die zonalen Hüllen zeigen Schritt für Schritt, wie das Verwachsen der Kristalle miteinander vor sich geht. Je nach der gegenseitigen Anordnung und der Größe

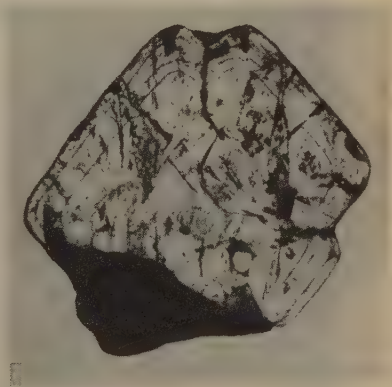


Fig. 8. Schnitt durch die Kristallmitte nach (1420). Vergrößerung 5fach.

der zusammenwachsenden Individuen, ergibt sich zwischen ihnen eine mehr oder weniger geschweifte Grenze, deren Einbiegung dem kleineren Kristall zugewandt ist. Was die Trennung der verwachsenen Kristalle

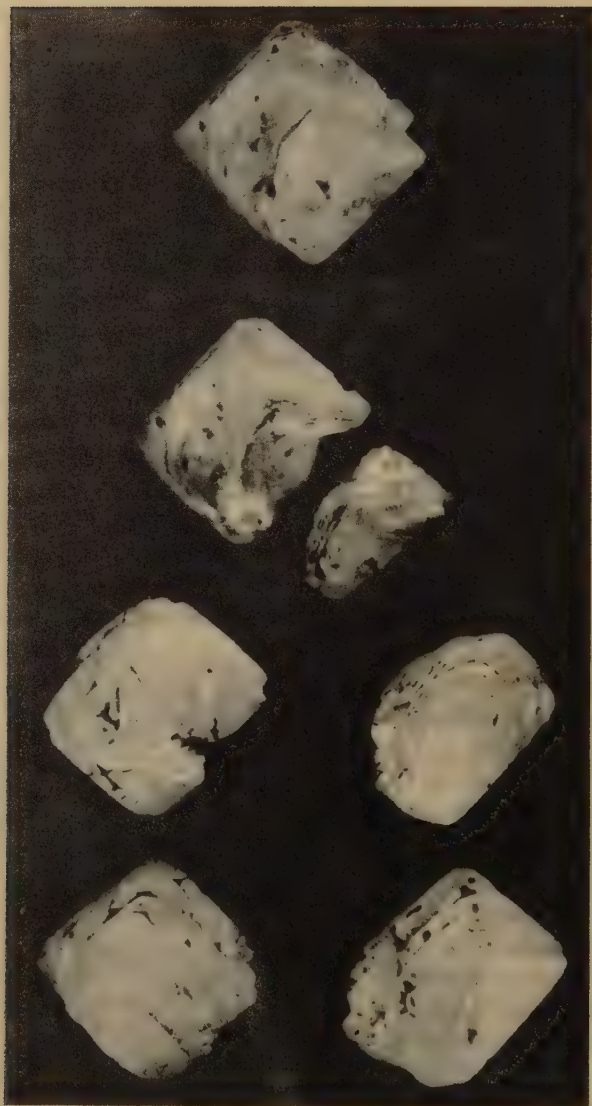


Fig. 9. Eine parallele Verwachsung zweier Kristalle. Dieselbe Verwachsung getrennt. Kristalle, welche verschiedene Regenerationsstadien solcher Bruchstücke illustrieren.

im Magma hervorgerufen hat, ist noch nicht klar. Jedenfalls muß man bemerken, daß sie nach dem Auseinanderfallen meist einer ziemlich starken Abschmelzung unterworfen wurden, welche die stark hervortretenden Bruchränder ausglich. Doch kann man stets nach dem allgemeinen Aussehen schließen, aus welcher ursprünglichen Verwachsung sich der deformierte Kristall gebildet hat.

Unter den Kristallen, welche von der normalen, symmetrischen bipyramidalen Tracht abweichen, trifft man jedoch oft völlig ausgebildete, aber nicht symmetrisch entwickelte Kristalle: abgeschrägte, mit hypertrophierter Entwicklung irgendeiner einzelnen Fläche (Prisma), mit einer



Fig. 10. Schnitt durch die Kristallmitte nach (1120). Vergrößerung 5fach.

normal entwickelten und einer mehrköpfigen Spitze usw. Durch eine unmittelbare Trennung der verwachsenen Kristalle konnten solche Formen nicht entstehen. Wenn man sich aber vorstellt, daß die Trennung der Verwachsungen lange zuvor geschah, bevor der Kristallisationsprozeß der Einsprenglinge aufhörte, so ist es leicht, alle diese unsymmetrisch entwickelten Kristallformen von regenerierenden Bruchstücken der Verwachsungen abzuleiten.

Es gelingt tatsächlich eine ganze Serie regenerierender Kristalle auszusuchen, angefangen von einem eben erst abgelösten Verwachsungskristall bis zu einem solchen, der ein fast normales Aussehen angenommen hat. Eine solche ausgewählte Serie ist auf Fig. 9 abgebildet. Eine parallele Verwachsung eines kleineren Kristalles mit einem größeren, nach der Fläche (10 $\bar{1}$ 1) zusammengewachsen, ist erst als Ganzes dargestellt, darauf

als künstlich voneinander getrennt; die folgenden Kristalle sind so gewählt, daß sie die weiteren Regenerationsstadien der Bruchstücke illustrieren: die zwei oberen eines kleineren, die zwei unteren — eines größeren Bruchstückes. Natürlich könnte dieses Schema durch Zwischenglieder ergänzt und bedeutend weiter fortgesetzt werden.

Charakteristisch ist das Erscheinen von Hügeln und Falten auf der krummen Bruchoberfläche, welche zu regenerieren anfängt. Diese Bruchteile wachsen bedeutend schneller zu und meist mehrköpfig, stufenartig. Das schnelle und mehrköpfige Wachstum trägt zu der Bildung großer Einschlüsse der Grundmasse in diesen Teilen bei. Am häufigsten sind es flache Schichten zwischen zwei parallel wachsenden Stufen oder die schon früher bekannten, von einer Gruppe von Spitzen umgebenen Schläuche.

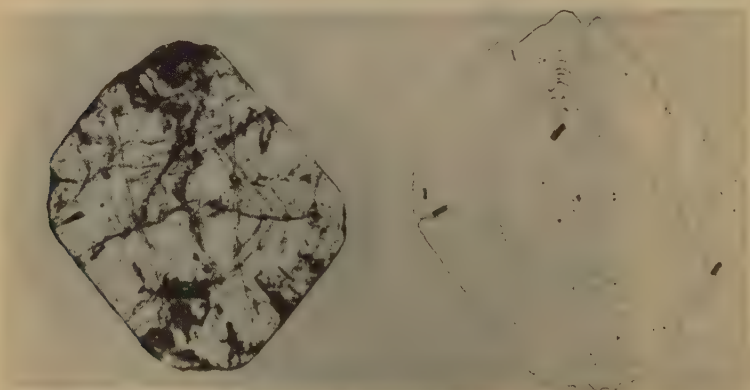


Fig. 41. Schnitt durch die Kristallmitte nach (4120). Vergrößerung 4fach.

Fig. 42.

Auf Fig. 40 ist ein bei auffallendem Licht photographierter dicker Schliff eines regenerierenden Kristalles abgebildet. Im auffallenden Licht spiegeln die zonalen Hüllen und die Einschlüsse der Grundmasse das Licht gut wieder, während die sekundären Flüssigkeitseinschlüsse meist unsichtbar bleiben. Ein Kristall vom Typus der unteren Reihe der Fig. 9 wurde nach der Trennung einer intensiven Abschmelzung unterworfen, welche nicht nur die scharfen Bruchränder abschnitt, sondern auch die untere Kristallspitze. Das abgeschmolzene Bruchstück regenerierte in vier Perioden bis zu einem Aussehen, das sich dem normalen nähert. Dabei enthält die angewachsene Schicht an den verletzten Stellen, wo das Wachstum sich in schnellerem Tempo bewegt, wesentlich mehr Einschlüsse der Grundmasse und Kanäle.

Weitere Details kann man im Schliff sehen, der auf Fig. 14 dargestellt ist, wo ein sehr charakteristischer Bruchteil vom Typus der oberen Reihe von Fig. 9 bis zu normalem Aussehen regeneriert, der dabei zwar eine sehr unbedeutende Asymmetrie bewahrt. Fig. 12 ist eine nach demselben Präparat ausgeführte Zeichnung.

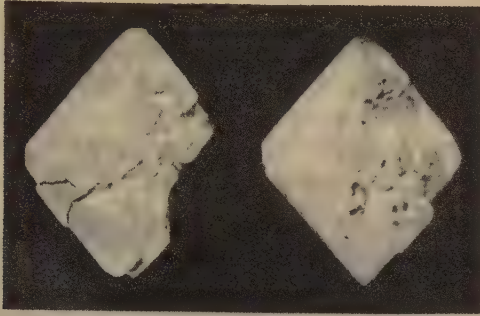


Fig. 13. Kristalle, welche den Bruch nach dem Prisma verheilen. Ein stark ausgeprägtes faltiges Wachstum in den verletzten Stellen.

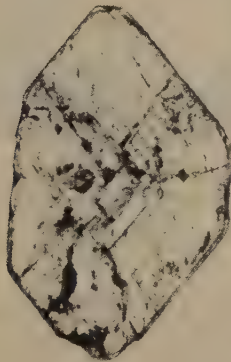


Fig. 14. Schnitt durch die Kristallmitte nach (4120). Vergrößerung 5fach.

Die Dicke des Präparates beträgt gegen 4 mm; deswegen ist es stark durch sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse und durch in verschiedenen Ebenen liegende Kanäle der Grundmasse verunreinigt. Beim Zeichnen sind alle sekundären Erscheinungen, wie Risse, Flüssigkeitseinschlüsse usw. beiseite gelassen, und von den flachen Kanälen der Grundmasse sind nur diejenigen dargestellt, welche vom Schliff durchkreuzt werden, und diejenigen unbeachtet gelassen, welche in der Ebene des Schliffes selbst

liegen. Schwarz sind die zonale Hüllen bildenden Glaseinschlüsse, weiß die größeren Einschlüsse von negativer Form, die vollständig kristallisiert sind, und die Kanäle der Grundmasse. Durch Schraffierung sind die fremden Kriställchen bezeichnet, durch welche die Bildung der Kanäle der Grundmasse hervorgerufen wurde.

Auf Fig. 43 sind zwei regenerierte Kristalle abgebildet, welche aus Bruchstücken einer Verwachsung solcher Art entstehen konnten, wie auf Fig. 7 das rechte, nach dem Prisma verwachsene Individuum. Bei der Regeneration bedeckte sich die ganze Bruchoberfläche mit Falten, die von der Grundmasse ausgefüllt wurden. Fig. 44 gibt einen Schnitt eines solchen Kristalles mit einer ungewöhnlich entwickelten Seitenfläche des Pris:

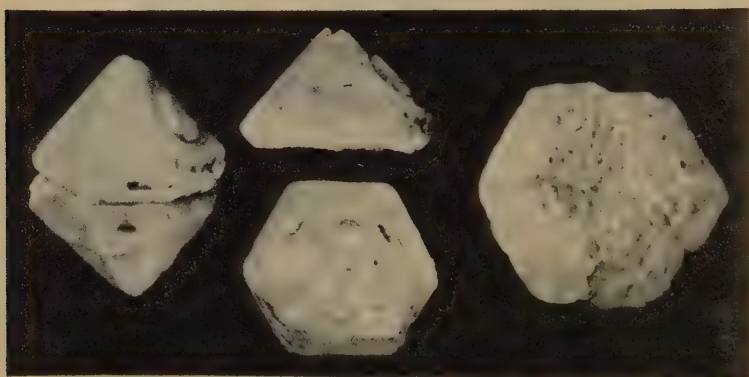


Fig. 45. Eine parallele Verwachsung nach der »Basis«. Die voneinander getrennten Hälften derselben Verwachsung. Anfang der Regeneration einer solchen Bruchoberfläche nach der »Basis«.

Unter der ziemlich großen Anzahl verschiedenartiger Typen von Kristallverwachsungen zeichnen sich solche Kristalle durch ihre Eigenartigkeit aus, deren Verwachsungsoberfläche nahe der Basis liegt. Es gehört nicht zu den unmittelbaren Aufgaben der gegenwärtigen Arbeit zu ergründen, auf welche Weise sich solche Verwachsungen gebildet haben. Man kann sich vorstellen, daß an zwei Kristallen gleicher Größe sich die oberen Teile der Flächen ($10\bar{1}1$) zusammenfügten. Bei dem weiteren gemeinsamen Wachstum muß die Berührungsgrenze der Basis sehr nahe liegen. Auf Fig. 15 ist eine solche Verwachsung nach der »Basis« und ihre getrennten Hälften abgebildet. Auf der Verwachsungsoberfläche sieht man deutlich weiße Flecken — Zwischenschichten der Grundmasse, und schwarze Nadelchen der Hornblende, welche leicht in der Verwachsungsnah stecken

bleiben und natürlich zum leichten Bruche beitragen. Als typisches Beispiel eines regenerierten Bruchstückes, das aus einer Verwachsung nach der »Basis« stammt, kann der rechte Kristall auf Fig. 15 dienen. Die ganze Bruchoberfläche, welche natürlich keine Wachstumsform sein konnte, ist schon mit Falten bedeckt, während der ganze Kristall völlig glatt geblieben ist.

Viel öfter als die oben beschriebenen Fälle von Verwachsungen ziemlich gleich großer Kristalle, kommt es vor, daß an einen großen Kristall ein oder sogar mehrere ganz kleine Kriställchen angewachsen sind. Beim Auseinanderfallen einer solchen Verwachsung entsteht auf dem großen Kristall nur eine kleine, abgerundete Vertiefung. Eine solche Vertiefung kann man auf der vorderen Fläche (10 $\bar{1}$ 4) des linken Kristalles auf Fig. 15 sehen, und auf Fig. 2 ist eine solche Vertiefung von der Grundmasse ausgefüllt.

Mir scheint, daß die hier wiedergegebenen Beobachtungen an Kristallen des Porphy-Quarzes nirgends den längst bekannten experimentellen Tatsachen der Regeneration der Kristalle widersprechen, die von einer ganzen Reihe von Forschern aufgestellt wurden [Le Blanc (27), R. Wakker-nagel (28), H. Jordan (29), Lavalle (30), L. Pasteur (34), A. Rauber (32)].

Die Resultate dieser Arbeit lassen sich folgend zusammenfassen:

1. Die magmatische Abschmelzung zerfrißt nicht die Oberfläche des Kristalles, sondern glättet sie im Gegenteil aus, indem sie alle Spitzen und Kanten abschneidet und den ganzen Kristall abrundet.

2. Alle Abarten der sogenannten Schläuche können nicht durch Lösungserscheinungen erklärt werden (»Korrosionsschläuche«, »Lösungsschläuche« usw.), sondern durch Wachstumserscheinungen: lappige Formen des skelettartigen Wachstums, Schläuche zwischen den Spitzen bei mehrköpfigem Wachstum, Schleppen hinter fremden Einschlüssen.

3. Die Bruchstücke von Parallel- und Zwillingsverwachsungen ergeben unsymmetrische Formen, welche für »einseitig korrodierte« Kristalle gehalten wurden.

4. Die Bezeichnung »Korrosion«, welche den Begriff von zernagten, zerfressenen Umrissen in sich schließt, entspricht nicht dem morphologischen Wesen der magmatischen Auflösungserscheinung, welche in § 4 besprochen wurde, und deshalb ist es besser, diese Erscheinung als Abschmelzung zu bezeichnen.

5. Die so oder anders deformierten Quarzkristalle im Quarzporphyr regenerieren aufs Neue im Magma und nähern sich dabei in der Form der normalen Tracht.

6. Die Benutzung dicker Schriffe, besonders aus Kristallen mit zonaler Struktur, kann als eine zuverlässige Methode bei morphologischen und kristallogenetischen Untersuchungen angesehen werden.

Kristall. Laborat. Mineral. Museum
Akad. d. Wissensch. Leningrad.

Eingegangen den 17. Juni 1930.

Literatur.

1. F. Fouqué et A. Michel Lévy, *Minéralogie micrographique roches éruptives Françaises. Mém. serv. carte géol. Fr.* 1879. 490. Fig. 43.
2. A. Lagorio, Über die Natur der Glasbasis, sowie der Kristallisationsvorgänge im eruptiven Magma. *Tschermak Mitt.* 8, 463. 1887.
3. F. Loewinson-Lessing, Studien über die Eruptivgesteine. *C. r. Congr. Geol. Intern.* 7, 337—8. 1899, St. Petersburg.
4. L. Milch, Über magmatische Resorption und porphyrische Struktur. *N. Jb. Min.* (2), 1—32. 1905.
5. E. Haase, Beiträge zur Kenntnis der Quarzporphyre mit kleinen Kristalleinschlüssen aus der Gegend nördlich von Halle a. d. S. *N. Jb. Min., Beil.-Bd.* 28, 440. 1909.
6. R. Küch, *Geologische Studien in der Republic Colombia. I. Petrographie. II. Die vulkanischen Gesteine.* W. Reiß und A. Stübel. *Reisen in Süd-Amerika*, 1892. 60—63. Berlin.
7. F. Zirkel, *Lehrbuch der Petrographie.* 2. Aufl. 1, 754. 1893.
8. E. Bořický, Petrologische Studien an den Porphyrgesteinen Böhmens. I. Teil. Quarzporphyre und Quarzporphyrite. *Arch. naturw. Landesdurchforsch. Böhmen*, 4, 45. 1882, Prag.
9. P. J. Holmquist, Undersökning af porfyriska kvartskrystaller. *Geol. Fören. Förh. Stockholm*, 24, 471—3. 1902.
10. P. J. Holmquist, Zur Morphologie der Gesteinsquarze. I. Die sog. Korrosionsformen der Porphyrquarze. *Geol. Fören. Förh. Stockholm*, 37, 681—87. 1915. — P. J. Holmquist, Om Rödömrådets rapakivi och gångbergarter. *Sver. Geol. Unders. Stockholm, Serie C*, 181, 31—32. 1899.
11. J. Bindrich, Porphyrquarze vom Saubachriß i. Vogtland und vom Pöbelknochen b. Schellerhau i. Sa. *Ctrblt. Min. Abt. A.*, 1925. 203—210.
12. G. W. Bain, Skeleton quartz crystals. *Am. Min.* 10, 435—44. 1925.
13. H. C. Gunning, Syenite porphyry of Boischatel township, Quebec. *Bl. Canada Dep. of Mines. Ottawa*, 46, 34. 1927.
14. L. Duparc et F. Pearce, Les roches éruptives des environs de Ménerville (Algérie). *Mém. Soc. Phys. et Nat. Genève*, 33, N 2, 39. 1900.
15. G. V. Wilson, Notes on the formation of certain rock forming minerals in and about glass furnaces. *J. Soc. Glass Techn.* 2, 188. 1918.
16. C. A. McMahon, On the polysynthetic structure of some porphyritic quartz crystals in quartz-felsite. *Min. Mag.* 8, 40—44. 1888.
17. F. Angel, Über Quarze in porphyrischen Gesteinen. *N. Jb. Min. Beil.-Bd. Abt. A.* 56, 1—22. 1927.
18. E. Balogh, Nicht parallelachsige Quarzzwillinge aus Verespatak. »Muzeumi Füzetek« 2, 43, 4. 1913, Kolozsvár.

19. G. Laemlein, Sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralien. *Z. Krist.* **71**, 237—56. 1929.
20. F. Wolff, Beiträge zur Geologie und Petrographie Chiles *Z. geol. Ges.* **51**, 542. 1899.
21. A. Osann, Beiträge zur Kenntnis der Eruptivgesteine des Cabo de Gata. II. *Ibid.* **43**, 694. 1891.
22. F. Rinne, Beitrag zur Gesteinskunde des Kiautschou-Schutz-Gebietes. *Ibid.* **56**, 445. 1904.
23. A. Cossa, Sulla diorite quarzifera porfiroide di Cossato nel Biellese. *Atti. Linc.* 2 serie. **3**, 358. 1876.
24. A. Stelzner, Petrographische Bemerkungen über Gesteine des Altai. B. Cotta. Der Altai. Leipzig. **1871**. 432.
25. H. Rosenbusch und E. A. Wülfing, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. **1**, H. I, 403. Stuttg., 1904.
26. E. Balogh, Allgemeines Vorkommen von nicht parallelachsigen Zwillingen unter den Porphy Quarzen. »Muzeumi Füzetek«, **2**, 242. 1914, Kolozsvár.
27. Le Blanc, Observations générales sur les phénomènes de la cristallisation. *Obs. sur la phys., sur l'hist. nat. et sur les arts.* **33**, 374. 1788.
28. R. Wakkernagel, Über den Wirkungskreis der Kristalle. *Arch. gesam. Naturl. Kastner.* **5**, 293—314. 1825.
29. H. Jordan, Der Wiedersatz verstümmelter Kristalle, als Beitrag zur näheren Kenntnis dieser Individuen und zu ihrer Vergleichung mit denen der organischen Natur. *Arch. Anat., Physiol. und wissensch. Medizin*, **1842**, 46—57.
30. Lavalle, Recherches sur la formation lente des cristaux à la température ordinaire. *C. r.* **36**, 493—495. 1853.
31. L. Pasteur, Etudes sur les modes d'accroissement des cristaux et sur les causes des variations de leurs formes secondaires. *Ann. Chim. et Phys.* **49**, 1—34. 1857.
32. A. Rauber, Die Regeneration der Kristalle. Leipzig. 1895—1896.
A. Rauber, Atlas der Kristallregeneration. Dorpat. 1896—1897.

8. The Crystal Structure of Bixbyite and the C-Modification of the Sesquioxides.

By

Linus Pauling and M. D. Shappell in Pasadena.

Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California. Communication No. 259.

(With six figures.)

1. Introduction.

It was discovered in 1925 by Goldschmidt¹⁾ that an extensive series of sesquioxides form cubic crystals with the unit of structure containing $16 M_2O_3$, the value of a varying between 9.3 \AA and 10.9 \AA . An atomic arrangement based on the space group T^5 was assigned this C-modification of the sesquioxides by Zachariasen²⁾, who studied crystals of Sc_2O_3 , Mn_2O_3 , Y_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , and the mineral bixbyite, $(Fe, Mn)_2O_3$. Zachariasen's procedure was the following. Using data from powder and Laue photographs of Tl_2O_3 , and neglecting the contribution of the oxygen atoms to the reflections, he decided that the space group is T^5 , with the $32 Tl$ in $8b$ with parameter $t = 0.25$, in $42c$ with parameter $u = 0.024$, and in $42c$ with parameter $v = 0.542$. These parameter values were assumed to hold for all members of the series. The consideration of intensities of reflection of Sc_2O_3 then was found to indicate the $48O$ to be in two groups of 24 in the general position of T^5 , with parameters $x_1 \sim \frac{1}{8}$, $y_1 \sim \frac{1}{8}$, $z_1 \sim \frac{3}{8}$ and $x_2 \sim \frac{1}{8}$, $y_2 \sim \frac{3}{8}$, $z_2 \sim \frac{3}{8}$. The same structure was also assigned bixbyite, with $16(Mn, Fe)_2O_3$ in a unit $9.35 \pm 0.02 \text{ \AA}$ on edge.

On beginning the investigation of the tetragonal pseudo-cubic mineral braunite, $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$, we found the unit of structure to be closely related to that of bixbyite, and, indeed, to have dimensions nearly the same as those for two superimposed bixbyite cubes. This led us to

1) V. M. Goldschmidt, »Geochem. Vert.-Ges. d. El.« IV, V, Videnskapselsk. Skr., 5, 7, Oslo. 1925. 2) W. Zachariasen, Z. Krist. 67, 455. 1928; »Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxiden und Verbindungen ABO_3 «, Videnskapselsk. Skr. 4, Oslo. 1928.

make a study of Zachariasen's structure, leading to the observation that not only are the interatomic distances reported abnormally small, but also the structure does not fall in line with the set of principles found to hold for coordinated structures in general¹⁾. It was further noted that Zachariasen's atomic arrangement, with the symmetry of space group T^5 , approximates very closely an arrangement with the symmetry of T_h^{17} (of which T^5 is a sub-group), and it is difficult to find a physical explanation of this distortion from a more symmetrical structure. This led to the reinvestigation of this mineral and the determination of a new and satisfactory structure for the C -modification of the sesquioxides.

2. The Unit of Structure and Space-group Symmetry of Bixbyite.

Bixbyite, found only in Utah, about 35 miles southwest of Simpson, is described by Penfield and Foote²⁾ as forming shiny black cubic crystals with a trace of octahedral cleavage. The composition assigned it by them was $Fe^{++}Mn^{+4}O_3$, with a little isomorphous replacement of Fe^{++} by Mg^{++} and Mn^{++} and of Mn^{+4} by Ti^{+4} . It was shown by Zachariasen that the X-ray data exclude this formulation, and indicate instead that the mineral is a solid solution of Mn_2O_3 and Fe_2O_3 . We shall reach a similar conclusion.

Table I.
Spectral Data from (400) of Bixbyite
(with rock salt comparison).

hkl	Line	d/n	Estimated Intensity	$S^2/10,000$
200	$MoK\alpha_1$	$\frac{1}{2} \times 9.40 \text{ \AA}$	0.05	0.26
400	α_1	$\frac{1}{4} \times 9.38$	7	24.16
400	α_2	$\frac{1}{4} \times 9.37$		
600	α_1	$\frac{1}{6} \times 9.38$	0.2	0.64
600	α_2	$\frac{1}{6} \times 9.36$		
800	α_1	$\frac{1}{8} \times 9.36$	5	20.0
800	α_2	$\frac{1}{8} \times 9.34$		
40.0.0	α_1	$\frac{1}{10} \times 9.38$	0.4	0.23
40.0.0	α_2	$\frac{1}{10} \times 9.34$		
42.0.0	α_1	$\frac{1}{12} \times 9.36$	0.4	4.80
44.0.0	α_1	$\frac{1}{12} \times 9.37$	0.3	0.74
46.0.0	—	—	0.4	0.74

Average: $a = 9.365 \pm 0.020 \text{ \AA}$.

1) Linus Pauling, J. Am. chem. Soc, **51**, 1040. 1929.

2) S. L. Penfield and H. W. Foote, Z. Krist. **28**, 592. 1897.

Data from oscillation photographs of bixbyite show a to be a multiple of 4.68 \AA (Table I). The Polanyi layer-line relation applied to photographs with $[100]$ as rotation axis showed that this multiple must be 2, giving a unit with

$$a = 9.365 \pm 0.020 \text{ \AA}.$$

This unit sufficed to account for the occurrence of all spots observed on several Laue photographs taken with a tube operated at a peak voltage of 54 kv. (the incident beam making small angles with $[100]$ or $[110]$), and may be accepted as the true unit.

Table II.
Laue Data for Bixbyite.
Incident beam nearly normal to (100) .

$\{hkl\}$	d_{hkl} \AA	Estimated Intensity. $n\lambda =$				S Calculated	$S^2/10,000$
		0.25—0.29 \AA	0.30—0.34 \AA	0.35—0.39 \AA	0.40—0.45 \AA		
611	4.51				10.0	209	4.37
454					10.0	172	2.96
445	4.44				10.0	157	2.46
631				7.0	7.0	218	4.75
613	4.38			7.0	10.0	— 233	5.43
271			0.4	4.0		119	4.42
217	4.27		2.5	3.0		— 154	2.37
651		0.4	0.4			139	4.93
615	4.18	0.2	0.4			142	2.02
417			0.4			— 84	0.74
471	4.15	0.4	0.8			107	1.14
811	4.15	4.0	4.6			180	3.24
275					0.0	18	0.03
257	4.06				0.4	25	0.06
219					0.0	14	0.04
291	4.04				0.2	30	0.09
293				0.4	0.4	43	0.18
239	0.96			0.4	0.2	43	0.18
277	.93			0.3	0.4	— 103	4.06
837					0.6	— 102	4.04
873	.85				0.6	— 107	4.44
10.5.3					0.05	— 93	0.86
10.3.5	.84			0.4	0.4	93	0.86
4.14.3				0.4	0.4	— 63	0.40
4.3.14	.77			0.4	0.4	— 68	0.46

The value 4.945 for the density of bixbyite reported by Penfield and Foote leads to $46(Mn, Fe)_2O_3$ in the unit.

It was observed that the only planes giving odd-order reflections (see Table II) were those with $h + k + l$ even, indicating strongly that the structure is based on the body-centered cubic lattice Γ_c'' . Moreover, a Laue photograph taken with the incident beam normal to (400) showed only two symmetry planes and a two-fold axis, requiring that the point-group symmetry of the crystal be that of T or T_h . The only space groups compatible with these conditions are T^3 , T^6 , T_h^5 , and T_h^7 . Of these T_h^7 requires that planes $(0kl)$ with k and l odd give no odd-order reflections, while T^3 , T^6 , and T_h^5 allow such reflections to occur. On our photographs no such reflections were found, although a number of planes of this type were in positions favorable to reflection (Table III). This makes it highly probable that T_h^7 is the correct space group, for it would be very difficult to account for the absence of these reflections with an atomic arrangement derived from T^3 , T^6 , or T_h^5 which at the same time did not come indistinguishably close to an arrangement derivable from T_h^7 . In view of these considerations we have assumed T_h^7 to be the correct space group.

Table III.

Data for Prism Forms from Bixbyite.

A. Forms not reflecting on Laue photographs:

$\{hkl\}$	$n\lambda$	
$\{074\}$	0.35,	0.39 Å
$\{704\}$	0.34,	0.40
$\{44.0.3\}$	0.40,	0.45
$\{0.44.3\}$	0.44,	0.44
$\{43.0.3\}$	0.30,	0.33
$\{0.43.3\}$	0.34,	0.32

B. Forms not reflecting on oscillation photographs:

$\{034\}$, $\{043\}$, $\{033\}$, $\{054\}$, $\{045\}$, $\{053\}$, $\{035\}$, $\{055\}$,
 $\{074\}$, $\{047\}$, $\{073\}$, $\{037\}$, $\{075\}$, $\{057\}$, $\{094\}$, $\{049\}$,
 $\{093\}$, $\{039\}$, $\{095\}$, $\{059\}$.

This choice of space group is further substantiated by Zachariasen's data for the other substances as well as bixbyite. His reproduced Laue photographs of Tl_2O_3 and of bixbyite show no spots due to $\{074\}$, $\{047\}$, $\{094\}$, $\{049\}$, $\{0.44.4\}$ or $\{0.4.44\}$, although planes of these forms were in positions favorable to reflection, while the powder data show that $\{034\}$, $\{043\}$, $\{073\}$, and $\{037\}$ gave no reflections for any of the sesquioxides studied. Zachariasen's rejection of T_h^7 arose from his

assumption that the oxygen contribution to the intensities was negligible, and his consequent inability to account for the observed inequalities in intensity of pairs of forms such as {274} and {247} with the metal atoms in positions provided by T_h^7 . But actually the oxygen contribution is by no means negligible. For example, the structure which we find gives for the metal contributions to the structure factor for {274} and {247} the values + 66.2 and - 66.2, which are changed by the oxygen contribution to + 449.6 and - 454.2, respectively. For Tl_2O_3 the effect of the oxygen would be only about one-fourth as great, which is, however, still sufficient to account for the observed inequalities⁴).

3. The Arrangement of the Metal Atoms.

The equivalent positions provided by T_h^7 are:

- 8i: 0 0 0; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$; $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$;
 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; 0 0 $\frac{1}{2}$; $0 \frac{1}{2} 0$; $\frac{1}{2} 0 0$.
 8c: $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$;
 $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$; $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$.
 16e: $u u u$; $u, \bar{u}, \frac{1}{2} - u$; $\frac{1}{2} - u, u, \bar{u}$; $\bar{u}, \frac{1}{2} - u, u$;
 $\bar{u} \bar{u} \bar{u}$; $\bar{u}, u, u + \frac{1}{2}$; $u + \frac{1}{2}, \bar{u}, u$; $u, u + \frac{1}{2}, \bar{u}$;
 $u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}$; $u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u}$; $\bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u$; $\frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2}$;
 $\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} - u$; $\frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, u$; $u, \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}$; $u + \frac{1}{2}, u, \frac{1}{2} - u$.
 24e: $u 0 \frac{1}{2}$; $\bar{u} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} - u, 0, \frac{3}{2}$; $u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$;
 $\frac{1}{2} u 0$; $\frac{1}{2} \bar{u} \frac{1}{2}$; $\frac{3}{2}, \frac{1}{2} - u, 0$; $\frac{3}{2}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$;
 $0 \frac{1}{2} u$; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{u}$; $0, \frac{3}{2}, \frac{1}{2} - u$; $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, u + \frac{1}{2}$;
 $\bar{u} 0 \frac{3}{2}$; $u \frac{1}{2} \frac{3}{2}$; $u + \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$;
 $\frac{3}{2} \bar{u} 0$; $\frac{3}{2} u \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}$;
 $0 \frac{3}{2} \bar{u}$; $\frac{1}{2} \frac{3}{2} u$; $0, \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u$.
 48: $x y z$; $x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z$; $\frac{1}{2} - x, y, \bar{z}$; $\bar{x}, \frac{1}{2} - y, x$;
 $x x y$; $\frac{1}{2} - x, x, \bar{y}$; $\bar{x}, \frac{1}{2} - x, y$; $x, \bar{x}, \frac{1}{2} - y$;
 $y x x$; $\bar{y}, \frac{1}{2} - x, x$; $y, \bar{x}, \frac{1}{2} - x$; $\frac{1}{2} - y, x, \bar{x}$;
 $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$; $\bar{x}, y, x + \frac{1}{2}$; $x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z$; $x, y + \frac{1}{2}, \bar{x}$;
 $\bar{x} \bar{x} \bar{y}$; $x + \frac{1}{2}, \bar{x}, y$; $x, x + \frac{1}{2}, \bar{y}$; $x, x, y + \frac{1}{2}$;
 $\bar{y} \bar{x} \bar{x}$; $y, x + \frac{1}{2}, \bar{x}$; $\bar{y}, x, x + \frac{1}{2}$; $y + \frac{1}{2}, \bar{x}, x$;
 $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$; $x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, x$; $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x$; $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, x + \frac{1}{2}$;
 $x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$; $x, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y$; $\frac{1}{2} - x, \bar{x}, y + \frac{1}{2}$; $x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, \bar{y}$;
 $y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} - y, x, x + \frac{1}{2}$; $y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, \bar{x}$; $\bar{y}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x$;
 $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x$; $\frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, x$; $x, \frac{1}{2} - y, x + \frac{1}{2}$; $x + \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - x$;
 $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y$; $x, \frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}$; $x + \frac{1}{2}, x, \frac{1}{2} - y$; $\frac{1}{2} - x, x + \frac{1}{2}, y$;
 $\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x$; $y + \frac{1}{2}, x, \frac{1}{2} - x$; $\frac{1}{2} - y, x + \frac{1}{2}, x$; $y, \frac{1}{2} - x, x + \frac{1}{2}$.

4) Dr. Zachariasen has kindly informed us that he now agrees with our choice of the space group T_h^7 .

Of these, all but the general position may be occupied by the metal atoms. The 32 metal atoms may have any one of the following arrangements:

A: Formula, $FeMnO_3$:

1a. 16 Fe in 16 e , 16 Mn in 16 e .

2a. 16 Fe in 16 e , 8 Mn in 8 i , 8 Mn in 8 e .

2b. 16 Mn in 16 e , 8 Fe in 8 i , 8 Fe in 8 e .

B: Formula, $(Mn, Fe)_2O_3$:

1b. 16 (Mn, Fe) in 16 e , 16 (Mn, Fe) in 16 e .

2c. 16 (Mn, Fe) in 16 e , 8 (Mn, Fe) in 8 i , 8 (Mn, Fe) in 8 e .

3. 24 (Mn, Fe) in 24 e , 8 (Mn, Fe) in 8 i , or

24 (Mn, Fe) in 24 e , 8 (Mn, Fe) in 8 e .

The reflecting powers of Mn and Fe are nearly the same, and may be taken equal without serious error. This reduces the number of distinct structures to three; namely, 1 ab , 2 abc , and 3, of which 1 ab depends on two parameters and the others on one. It is possible to decide among them in the following way. Let us assume that the contribution of oxygen atoms to the intensity of reflection in various orders from (100) is small compared with the maximum possible contribution of the metal atoms; that is, with $32\bar{M}$. The metal atom structure factor for structure 1 for $(h00)$ is

$$S_{h00} = 16\bar{M}(\cos 2\pi h u_1 + \cos 2\pi h u_2).$$

Now (200) gave a very weak reflection, so that S_{200} must be small. This is true only for $u_1 + u_2 \cong \frac{1}{4}$, for which

$$S_{h00} \cong 0 \text{ for } h = 2, 6, 10,$$

$$S_{h00} \cong 32\bar{M} \cos 2\pi h u_1 \text{ for } h = 4, 8, 12.$$

Now the gradual decline in intensity for $h = 4, 8, 12$ (Table 1) requires that $u_1 = \frac{1}{8}$, and hence $u_2 = \frac{1}{8}$. This puts the two sets of metal atoms in the same place, and is hence ruled out. It may also be mentioned that structure 1 would place eight metal atoms on a cube diagonal, giving a maximum metal-metal distance of 2.03 \AA , which is considerably smaller than metal-metal distances observed in other crystals. Structure 2, dependent on one parameter u , has structure factors

$$S_{h00} = 16\bar{M} \cos 2\pi h u \text{ for } h = 2, 6, \dots,$$

$$S_{h00} = 16\bar{M}(1 + \cos 2\pi h u) \text{ for } h = 4, 8, \dots$$

All values of the parameter u are eliminated by the comparisons $600 > 200$, $400 > 200$, and $10.0.0 > 200$.

There accordingly remains only structure 3. We may take $8(Mn, Fe)$ in $8e$ rather than $8i$, which leads to the same arrangements. The structure factor for various orders from (400) is then

$$S_{h00} = 8\bar{M} (\cos 2\pi hu - 1) \text{ for } h = 2, 6, 10, \text{ etc.}$$

$$S_{h00} = 8\bar{M} (\cos 2\pi hu + 3) \text{ for } h = 4, 8, 12, \text{ etc.}$$

All distinct structures are included in the parameter range $-0.25 \leq u \leq 0.25$, and, moreover, positive and negative values of u give the same intensity of reflection from $(h00)$. Hence we need consider only $0 \leq |u| \leq 0.25$. In Figure 4 are shown values of $|S|$ calculated over

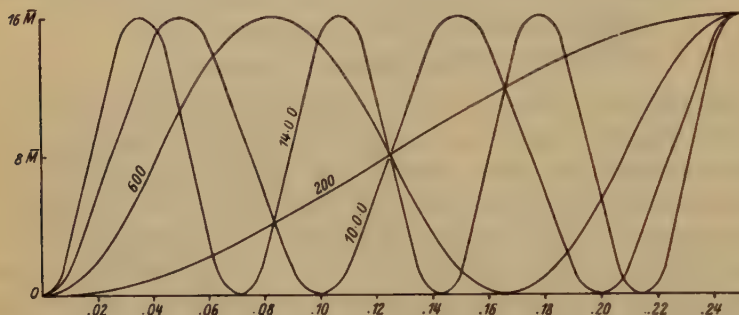


Fig. 4. Structure factor curves over the range $0 \leq |u| \leq 0.25$ with \bar{M} constant.

this range with a constant value for \bar{M} . It is seen that the observed intensity inequality $600 > 200$ rules out the region $0.125 \leq |u| \leq 0.25$, and $400.0 > 200$ and $100.0 > 200$ further limit $|u|$ to between 0.00 and 0.06. The value of $|u|$ can be more closely determined by the use of atomic amplitude curves. The intensity of the diffracted beam can be taken as

$$I = K \cdot A_{hkl}^2 \quad (1)$$

with

$$A_{hkl} = \sum_i A_i e^{2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)}. \quad (2)$$

In this expression A_i , the atomic amplitude function, is given by

$$A_i = \left\{ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot F_i, \quad (3)$$

in which F_i is the atomic F -function. Values of A_{Fe} and A_O calculated for MoK_α radiation and for an average wave-length of 0.40 \AA effective on Laue photographs from Bragg and West's F -curves¹⁾ are given in

1) W. L. Bragg and J. West, Z. Krist. **69**, 448, 1928.

Table IV. Figure 2 shows values of A_{h00} for $h = 2, 4 \dots 16$ over the range of values 0 to 0.06 for $|u|$. It is seen that the value $|u| = 0.030 \pm 0.005$ is indicated by the observed intensities of Table I.

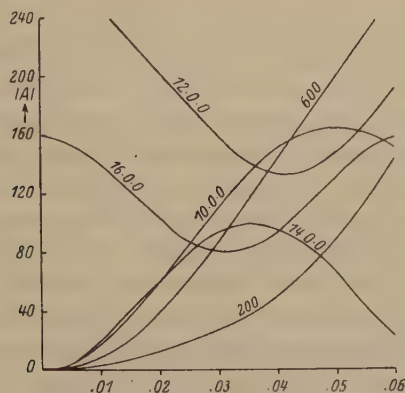


Fig. 2. A-curves over the range $0 \leq |u| \leq 0.06$.

Table IV.

Atomic A -values for Iron and Oxygen.

d_{hkl}	$\lambda = 0.40 \text{ \AA}$		$\lambda = 0.709 \text{ \AA}$	
	A_o	A_{Fe}	A_o	A_{Fe}
5.00 \AA	28.0	79.0	24.2	59.8
2.50	14.5	45.0	10.4	33.6
1.67	7.5	30.4	5.8	21.7
1.25	4.4	21.8	3.5	15.6
1.00	2.7	16.8	2.1	11.6
0.83	1.5	12.5	1.2	9.0
0.72	0.9	10.3	0.6	7.3
0.63	0.6	8.4	0.4	5.9
0.55	0.4	6.6	0.2	4.6
0.50	0.3	5.2	0.1	4.0
0.45	—	4.5	—	3.6
0.42	—	3.7	—	3.4
0.39	—	3.1	—	3.2

Now there are two physically distinct arrangements of the metal atoms corresponding to $|u| = 0.030$, the first with $u = 0.030$, and the second with $u = -0.030$; and it is not possible to distinguish between them with the aid of the intensities of reflection of X-rays which they give. Let us consider the positions $24c$. The structure factor for $24c$ is:

$$\begin{aligned}
 S_{hkl} &= 8\bar{M}[\cos 2\pi(hu + l/4) + \cos 2\pi(ku + l/4) + \cos 2\pi(lu + k/4)] \\
 &\quad \text{for } h, k, l \text{ all even;} \\
 &= 8\bar{M} \cos 2\pi(hu + l/4) \text{ for } h \text{ even, } k \text{ odd, } l \text{ odd;} \\
 &= 8\bar{M} \cos 2\pi(ku + l/4) \text{ for } h \text{ odd, } k \text{ even, } l \text{ odd;} \\
 &= 8\bar{M} \cos 2\pi(lu + k/4) \text{ for } h \text{ odd, } k \text{ odd, } l \text{ even.} \\
 &= 0 \text{ otherwise.}
 \end{aligned}$$

It is seen that the value of the structure factor is the same for a given positive as for the same negative value of u , except for a difference in sign in some cases. But the positive and the negative parameter values correspond to structures which are not identical, but are distinctly different, as can be seen when the attempt to bring them into coincidence is made. This is a case where two distinct structures give the same intensity of X-ray reflections from all planes, so that they could not be distinguished from one another by X-ray methods. The presence of atoms in $8c$ or $8i$ does not change this result. In the case of bixbyite a knowledge of the positions of the oxygen atoms would enable the decision between these alternatives to be made, but the rigorous evaluation of the three oxygen parameters from the X-ray data cannot be carried out.

Zachariasen's arrangement of the metal atoms approximates the first of our two (that with the positive parameter value), and would be identical with it if his parameters were taken to be 0.030 and 0.530 rather than 0.024 and 0.542.

4. The Prediction and Verification of the Atomic Arrangement.

Recognizing the impracticability of determining the positions of the oxygen atoms from X-ray data, we have predicted a set of values for the oxygen parameters with the use of assumed minimum interatomic distances which is found to account satisfactorily for the observed intensities of a large number of reflections and which also leads to a structure which is physically reasonable.

The $Fe-O$ distances in hematite are 4.99 and 2.06 Å. The $(Mn, Fe)-O$ distances in bixbyite are expected to be the same in case that (Mn, Fe) has the coordination number 6, and slightly smaller, perhaps 4.90 Å, for coordination number 4. The radius of O^{2-} is 4.40 Å, and the average $O-O$ distance in oxide crystals has about twice this value. When coordinated polyhedra share edges the $O-O$ distance is decreased to a minimum value of 2.50 Å, shown by shared edges in rutile, anatase, brookite, corundum, hydrargillite, mica, chlorite, and other crystals. Our experience with complex ionic crystals leads us to believe that we may

safely assume that the $(Mn, Fe)-O$ and the $O-O$ distances in bixbyite will not fall below 1.80 Å and 2.40 Å respectively.

On attempting to build up a structure on the basis of the first arrangement of the metal atoms, with $u = 0.030$, we found that there is no way in which the oxygen atoms can be introduced without causing interatomic distances smaller than the assumed minimum ones. This arrangement (which approximates Zachariassen's) is accordingly eliminated.

The second arrangement of the metal atoms, with $u = -0.030$, is such that satisfactory interatomic distances are obtained only when the oxygen atoms are in the general position with $x \sim \frac{3}{8}$, $y \sim \frac{1}{8}$, and $z \sim \frac{3}{8}$. Each oxygen atom is then at about 2 Å from four metal atoms; if it be assumed that these four metal-oxygen distances are equal, the parameters are found to have the values

$$x = 0.385, \quad y = 0.145, \quad z = 0.380.$$

With this structure each metal atom is surrounded by six oxygen atoms at a distance of 2.04 Å, and the minimum $O-O$ distance is 2.50 Å. These dimensions are entirely reasonable.

It is probable that the various metal-oxygen distances are not exactly equal, but show variations of possibly ± 0.05 Å. The predicted parameter values may correspondingly be assumed to be accurate to only about ± 0.005 .

Table V. Data from an Oscillation Photograph of Bixbyite¹).

$\{h\ 0\ l\}$	Estimated Intensity	$S^2/10,000$
202	0.00	0.04
402	0.04	0.28
404	10	67.00
602	0.2	0.68
604	0.6	4.69
802	0.2	0.74
804	2	3.34
806	0.05	0.19

The predicted structure has been verified by the comparison of the observed intensities of reflection for a large number of planes and those calculated with the use of Equation 4. Data for such comparisons for planes $(h\ 0\ 0)$ and $(h\ 0\ l)$ reflecting on oscillation photographs are given in Tables I and V, and for other planes giving Laue reflections in

¹ These reflections are from the first, second, and third layer lines of the same photograph as that from which the data of Table I were obtained, so that inter-comparisons between Tables I and V may be made.

Table II. It is seen that the agreement between calculated and observed intensities is almost complete; the existent discrepancies are generally explicable as resulting from small errors in the parameter values (within the limits ± 0.005) or from errors in the assumed F^2 -curves, for which an accuracy greater than $\pm 20\%$ is not claimed.

5. Description of the Structure.

The structure found by the methods just described agrees well with the general principles underlying complex ionic crystals. The arrangement of the metal ions is shown in Fig. 3. These ions are nearly in cubic close-packing, so that the structure gives nearly the maximum dispersion of cations with given molal volume. Each cation is surrounded by six oxygen ions at a distance of 2.01 \AA , at the corners of a highly distorted octahedron. These octahedra are of two types, corresponding to the two positions $8c$ and $24e$. Each $8c$ octahedron (with point-group symmetry C_{3i}) shares six edges with adjoining $24e$ octahedra, and each $24e$ octahedron shares six edges also, two with $8c$ and four with other $24e$ octahedra. Every shared edge is 2.50 – 2.52 \AA long, in striking agreement with the minimum dimensions found in other crystals for shared edges and the theoretical values obtained for rutile and anatase¹). These shared edges are arranged differently for $8c$ and $24e$; the distortion accompanying their shortening leads to octahedra of the shapes shown in Fig. 4 and 5. Various interatomic distances are given in Table VI.

Table VI.
Interatomic Distances in Bixbyite.

$(Fe, Mn) - O_A = 2.04 \text{ \AA}$	$(Fe, Mn) - O_K = 2.01 \text{ \AA}$	$O_A - O_F = 2.52 \text{ \AA}$	$O_H - O_E = 3.29 \text{ \AA}$
$(Fe, Mn) - O_B = 2.04$	$(Fe, Mn) - O_L = 2.01$	$O_B - O_F = 2.52$	$O_L - O_G = 3.29$
$(Fe, Mn) - O_C = 2.04$	$O_A - O_B = 3.43$	$O_B - O_F = 2.52$	$O_H - O_I = 2.50$
$(Fe, Mn) - O_D = 2.04$	$O_B - O_C = 3.43$	$O_C - O_H = 2.52$	$O_K - O_L = 2.50$
$(Fe, Mn) - O_E = 2.04$	$O_D - O_E = 3.43$	$O_C - O_F = 2.52$	$O_H - O_K = 2.51$
$(Fe, Mn) - O_F = 2.04$	$O_D - O_F = 3.43$	$O_K - O_I = 3.38$	$O_I - O_L = 2.51$
$(Fe, Mn) - O_G = 2.04$	$O_E - O_F = 3.43$	$O_G - O_E = 2.92$	$O_G - O_K = 2.50$
$(Fe, Mn) - O_H = 2.04$	$O_A - O_C = 3.43$	$O_H - O_G = 3.42$	$O_E - O_I = 2.50$
$(Fe, Mn) - O_I = 2.01$	$O_A - O_D = 2.52$	$O_L - O_E = 3.12$	

Each oxygen ion is common to four octahedra, and has $\sum_i s_i = 2$, in accordance with the electrostatic valence rule.

The structure can be instructively compared with that of fluorite, CaF_2 . In fluorite the calcium ions are arranged at face-centered lattice points, and each is surrounded by eight fluorine ions at cube corners.

¹) Linus Pauling, *Z. Krist.* **67**, 377, 1928.

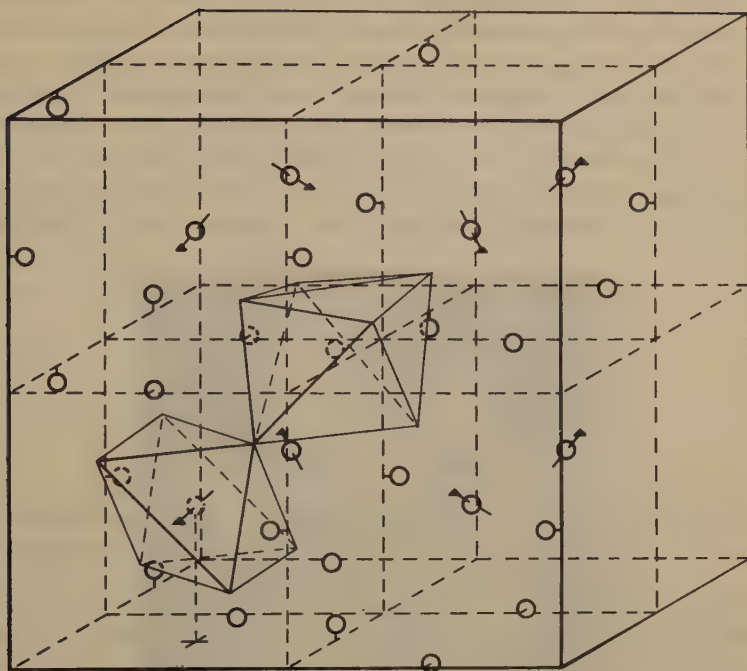


Fig. 3. The structure of bixbyite. The metal ions are shown, together with one of each kind of distorted octahedron.

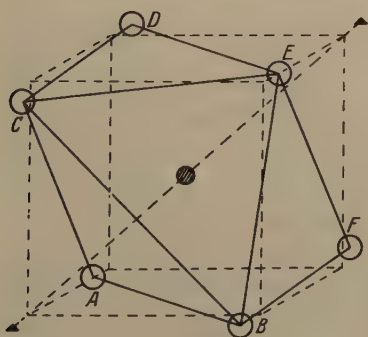


Fig. 4. The 8e octahedron, showing its relation to a cube.

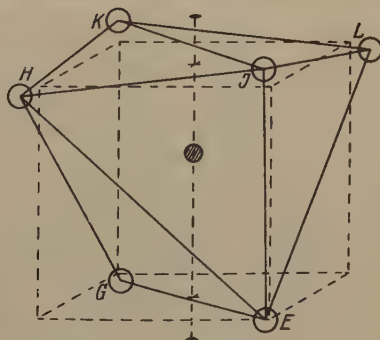


Fig. 5. The 24e octahedron, showing its relation to a cube.

If one-fourth of the fluorine ions are removed and the others are replaced by oxygen ions, calcium being replaced by (*Mn, Fe*), a structure is obtained which approximates that of bixbyite, which differs from it only in small displacements of the ions. This similarity is shown by the fact that the highly distorted octahedra have corners which are nearly at six of the eight corners of a cube, the six being chosen differently for the *8e* and the *24e* octahedra, as is seen from Fig. 4 and 5. This analogy was, indeed, pointed out by Zachariasen for his incorrect structure. As a matter of fact the "ideal" structure, with $u = 0$ and

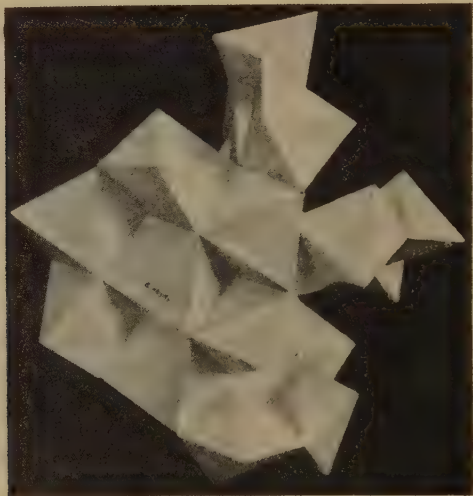


Fig. 6. A photograph of a model representing one-eighth of the unit cube. The arrangement of the six *24e* octahedra sharing edges with an *8e* octahedron is clearly shown.

$x = \frac{3}{8}$, $y = \frac{1}{8}$, $z = \frac{3}{8}$, corresponding to Zachariasen's original atomic arrangement also corresponds to ours. Zachariasen very instructively pointed out that this ideal structure lies midway between the fluorite and the sphalerite arrangements, being obtained either by removing certain anions from fluorite, or by adding anions to sphalerite, the positions of the other ions remaining unchanged in either case. With the ideal structure the coordinated polyhedra are cubes with two truncated corners; for *8e* these corners are at the ends of a body diagonal, for *24e* at the ends of a face diagonal. The actual structure is distorted from the ideal one, which leads to too small interionic distances, in such a way as to give a constant metal-oxygen distance and a minimum oxygen-oxygen distance (for shared edges) of 2.50 Å. In Zachariasen's arrangement the distortion was in the opposite direction.

Table VII. Interatomic Distances in Sesquioxides.

Substance	a	$M-O$
$(Fe, Mn)_2O_3$	9.365 Å	2.04 Å
Mn_2O_3	9.44	2.02
Sc_2O_3	9.79	2.10
Y_2O_3	10.60	2.27
In_2O_3	10.12	2.17
Tl_2O_3	10.57	2.26
Sm_2O_3	10.85	2.33
Eu_2O_3	10.84	2.33
Gd_2O_3	10.79	2.32
Tb_2O_3	10.70	2.30
Dy_2O_3	10.63	2.28
Ho_2O_3	10.58	2.27
Er_2O_3	10.54	2.26
Tm_2O_3	10.52	2.26
Yb_2O_3	10.39	2.23
Lu_2O_3	10.37	2.22

As mentioned by Zachariasen, Goldschmidt¹⁾ found that the range of radius-ratio values leading to stability of the C -modification is about $0.60 < \frac{R_{M^{+3}}}{R_O} < 0.88$, which is high²⁾ for a structure in which the coordination number is 6. The explanation of this is obvious; the coordinated octahedra are deformed so that the anions are nearly at six cube corners, and the radius ratio will accordingly tend to the range of values giving the coordination number 8.

A photograph of a model representing the structure is shown in Fig. 6.

Zachariasen's investigation makes it highly probable that the sesquioxides forming crystals of the C -modification have the same structure as that which we have found for bixbyite, and the similarity in intensities on powder photographs of the different substances which he reports indicates that the parameter values do not change very much throughout the series. Thus in all these crystals the cations are attributed the coordination number 6. Values of interionic distances calculated from Zachariasen's values of a with the bixbyite parameters are given in Table VII. It is probable, however, that the oxygen parameters do change as a increases in such a way as to keep shared edges short, for with the bixbyite parameters the shared edges increase from 2.50 Å to about 2.90 Å in Sm_2O_3 and Eu_2O_3 . As a consequence the metal-oxygen dis-

1) V. M. Goldschmidt, »Geochem. Vert.-Ges. d. El.«, VII, p. 76.

2) Linus Pauling, J. Am. chem. Soc. **51**, 1010. 1929.

tances in Table VII are probably a little larger than the true ones, the maximum error being 0.10 Å. It is worthy of mention that the *C*-structure and the corundum structure correspond to nearly the same inter-ionic distances (4.99–2.06 Å in hematite as compared with 2.04 Å in bixbyite), as is to be expected from the equality in coordination number of the cation.

Summary.

With the use of data from oscillation and Laue photographs it is shown that the unit of structure of bixbyite has $a = 9.365$ Å and contains $16(Mn, Fe)_2O_3$. The lattice is the body-centered cubic one, Γ_c'' , and the space group is T_h^7 . Two possible arrangements alone of the metal atoms are found to be compatible with the X-ray data (oxygen atoms being neglected), the first with $8(Mn, Fe)$ in $8e$, $24(Mn, Fe)$ in $24e$ with $u = 0.030$, and the second the same except with $u = -0.030$. It is pointed out that these two physically distinct arrangements give the same intensities of reflection of X-rays from all planes, so that an unambiguous structure determination for a crystal containing only atoms in $24e$ (or $24e$, $8e$, $8i$) could not be made with X-ray methods alone, despite the dependence on only one parameter.

The assumption that the $(Mn, Fe)-O$ and $O-O$ distances can not fall below 1.80 Å and 2.40 Å, respectively, eliminates the first metal atom arrangement, for there are no positions for oxygen satisfying it. With the second arrangement of metal atoms this assumption requires 48 *O* to be in the general position of T_h^7 , with $x \cong \frac{3}{8}$, $y \cong \frac{1}{8}$, $z \cong \frac{3}{8}$. Each oxygen ion is then nearly equidistant from four cations. Making the four $(Mn, Fe)-O$ distances equal, values of the parameters are predicted which lead to good agreement between observed and calculated intensities of reflection from a large number of planes. The structure found for bixbyite has

$8(Mn, Fe)$ in $8e$

$24(Mn, Fe)$ in $24e$ with $u = -0.030 \pm 0.005$

48 *O* in x, y, z , etc. with $x = 0.385 \pm 0.005$,

$y = 0.145 \pm 0.005$,

$z = 0.380 \pm 0.005$.

A description of the structure with values of interatomic distances for bixbyite and for Sc_2O_3 , Mn_2O_3 , Y_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , and Lu_2O_3 , which are shown to have the same structure by Zachariasen's investigation, is given in Section 5.

Received July 5th, 1930.

9. Über die mikroskopische Unterscheidung von Ätzhügeln und Ätzgrübchen im durchgehenden Licht.

Von

G. Menzer, Berlin.

(Mit 10 Textfiguren.)

Zur Unterscheidung von Ätzhügeln und Ätzgrübchen unter dem Mikroskop werden die Methoden der schrägen Beleuchtung und der Messung des Höhenunterschiedes zwischen Spitze und Umrandung der Ätzfigur angewandt. Bei der ersten Methode kann die geätzte Kristallfläche schräg von oben oder, bei durchsichtigen Kristallen, auch schräg von unten beleuchtet werden. Beide Methoden gestatten eine sichere Unterscheidung zwischen Hügeln und Grübchen, wenn die Ätzfiguren genügend groß und steil sind; sie werden jedoch um so unsicherer, je kleiner oder flacher die Ätzfiguren sind, und versagen schließlich ganz.

Eine einfache Methode, die auf der Brechung des durch Prismen gehenden Lichts beruht, läßt bei durchsichtigen Kristallen eine sichere Unterscheidung zwischen Hügeln und Grübchen stets zu, wenn nur die Ätzfiguren so groß sind, daß man sie unter dem Mikroskop noch erkennen kann.

In den Fig. 4—4 ist der Strahlengang in Kristallplatten dargestellt, die entweder einen Ätzhügel (Fig. 4 und 2) oder ein Ätzgrübchen (Fig. 3 und 4) aufweisen. Diese Ätzfiguren sollen im wesentlichen aus zwei langen Flächen bestehen, die sich in einer Kante senkrecht zur Zeichenebene schneiden.

Der lange prismenförmige Hügel (Fig. 4) sammelt das von unten einfallende Licht im Gebiet *abc* über seinem Grat. Man sieht daher im Mikroskop beim Heben des Tubus, d. h. beim Scharfeinstellen auf ein (in den Zeichnungen durch eine gestrichelte Linie angedeutetes) Niveau oberhalb des Grates an dessen Stelle eine helle Lichtlinie. Senkt man den Tubus (Fig. 2), so treten in das Objekt Strahlen ein, die im Kristall scheinbar die Richtung der punktierten Linien haben. Aus dem keilförmigen Gebiet *abc* unterhalb des Grates tritt kein Licht in das Objektiv, d. h. beim Senken des Tubus erscheint der Grat als eine dunkle Linie.

Für den Ätzgraben ist der Strahlengang in den Fig. 3 und 4 gezeichnet. Es tritt beim Heben des Tubus eine dunkle, beim Senken eine helle Linie auf. Die Erscheinung ändert sich nicht wesentlich, wenn

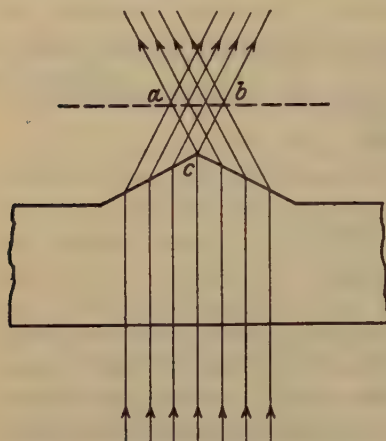


Fig. 4.

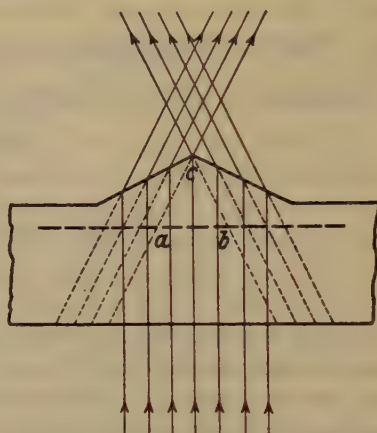


Fig. 2.

an Stelle des parallelen Lichts (wie in den Figuren) konvergentes Licht angenommen wird; die Linien werden dadurch bloß breiter und unschärfer.

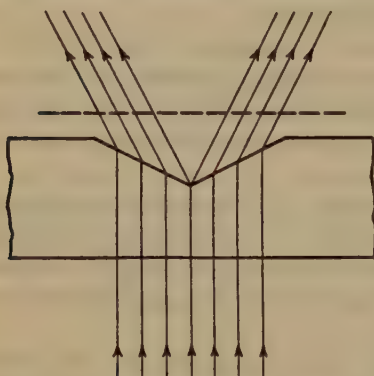


Fig. 3.

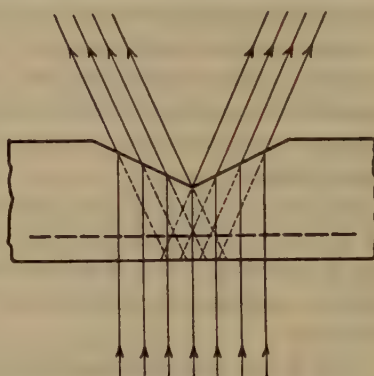


Fig. 4.

Die wirklichen Ätzfiguren haben sowohl ausspringende als einspringende Kanten. Bei den Ätzhügeln sind die von je zwei Ätzflächen gebildeten Kanten ausspringende, die Umrandungskanten, d. h. die Kanten zwischen den Ätzflächen und der geätzten Kristallfläche einspringende Kanten. Die inneren Ätzhügelkanten werden daher beim Heben des Tubus hell, die Umrandungskanten dunkel erscheinen (Fig. 5). Ätzgrübchen

zeigen bei gehobenem Tubus dunkle innere Kanten und helle Umrandungskanten (Fig. 7). Das Senken des Tubus kehrt die Erscheinung um (Fig. 6 und 8).

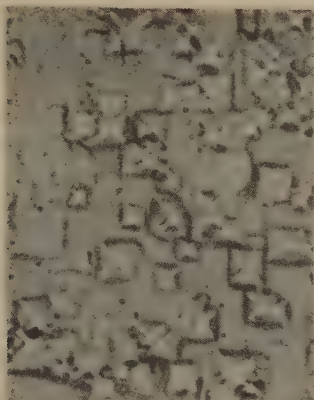


Fig. 5. Ätzhügel auf einer Würfel­fläche von Sylvin bei gehobenem Tubus.
(400 fach vergr.)

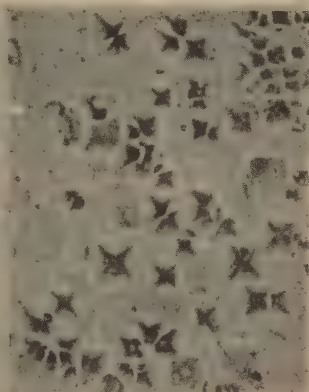


Fig. 6. Ätzhügel auf einer Würfel­fläche von Sylvin bei gesenktem Tubus.
(400 fach vergr.)

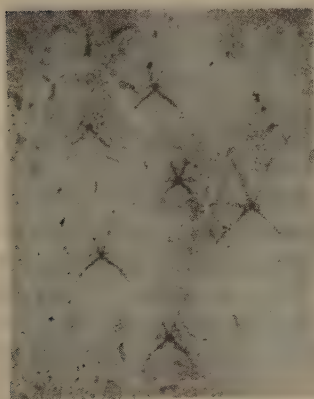


Fig. 7. Grübchen auf einer Oktaeder­fläche von Flußspat bei gehobenem Tubus.
(400 fach vergr.)

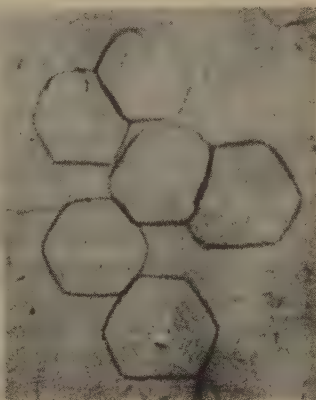


Fig. 8. Grübchen auf einer Oktaeder­fläche von Flußspat bei gesenktem Tubus.
(400 fach vergr.)

Bei sehr kleinen Ätzfiguren liefern die einzelnen Kanten nicht mehr deutlich getrennte Lichtlinien; in diesem Fall erscheinen beim Heben des Tubus die Hügel als helle Punkte mit dunklen Höfen, die Grüb-

chen als dunkle Punkte mit hellen Höfen (Fig. 9 und 10). Stark abgerundete Ätzfiguren wirken wie Linsen; man sieht daher bei gehobenem Tubus meist nur die Umrandung der Hügel als dunkle, der Grübchen als helle Linie (Fig. 7 und 8). Die Figuren 7 und 8 zeigen auch, daß die Ätzgrübchen nicht von sechs Ebenen, sondern von vielen schmalen Flächen begrenzt werden, die sich in Kanten parallel den Umrandungskanten schneiden und am Rande steiler als in der Mitte liegen.

Die Lichtlinienmethode macht auch bei der Untersuchung undurchsichtiger Kristalle unter dem Erznikroskop eine sichere Unterscheidung



Fig. 9. Grübchen auf einer Oktaederfläche von Flußpat bei gehobenem Tubus.
(100 fach vergr.)



Fig. 10. Grübchen auf einer Oktaederfläche von Flußpat bei gesenktem Tubus.
(100 fach vergr.)

zwischen Hügeln und Grübchen möglich. In diesem Fall beruht die Erscheinung auf der Reflexion des Lichts an den Ätzflächen. Dabei ist sie gerade entgegengesetzt dem bei durchsichtigen Kristallen beobachteten Effekt. So erscheinen z. B. die inneren Kanten eines Hügels beim Heben des Tubus dunkel, beim Senken hell. Die Erscheinung ist im Grunde dieselbe, wie die von G. Kalb¹⁾ beschriebene Lichtlinie an der Grenze verschieden harter Bestandteile eines polierten Erzaggregats.

Die beschriebene Methode muß versagen, wenn die Ätzflächen so steil liegen, daß bei durchsichtigen Kristallen an ihnen Totalreflexion eintritt oder bei undurchsichtigen Kristallen die an den Ätzflächen reflektierten Strahlen nicht in das Objektiv gelangen können.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Berlin, Juli 1930.

Eingegangen den 14. Juli 1930.

¹⁾ G. Kalb, *Contrib. Min.* 1922, 393—599.

10. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Weitere Beobachtungen an Adrenalonchlorhydrat: Inkonstanz der Brechungsexponenten.

Von **W. Faber** in Hannover.

(Mit 4 Figur.)

In einer früheren Veröffentlichung über denselben Gegenstand ist ausgeführt, daß bei der monoklinen Modifikation der Brechungsindex nicht direkt nach der Prismenmethode gemessen werden kann, da der brechende Winkel des zur Verfügung stehenden Prismas — gebildet aus den Flächen (110)—(110) — zu groß ist¹⁾. Herr Geheimrat Wülfing hatte nun die Güte, mich auf die Brögger-Ramsaysche Methode²⁾ (Ausführung der Messung in einem geeigneten Einbettungsmittel) aufmerksam zu machen, mit der n_β direkt an dem obengenannten Prisma bestimmt werden kann und zwar genauer als dies mit der früher angewandten indirekten Methode möglich ist. Herr Prof. Ernst, der die zur Ausführung dieser Methode notwendigen Zusatzapparate besitzt, stellte mir diese gütigst zur Verfügung. Beiden Herrn möchte ich auch an dieser Stelle bestens danken.

So wurde die Untersuchung des Adrenalonchlorhydrates noch einmal aufgenommen. Um auch über die Dispersion Auskunft zu erhalten, wurde bei den 6 Wellenlängen $\lambda = 500; 530; 560; 589,3$ (*D*-Linie); $640; 640$ gemessen. Als Lichtquelle diente eine Punktlichtlampe, deren leuchtende Kugel auf den Spalt eines Leisschen Monochromators projiziert wurde. Der Austrittsspalt stand im Brennpunkt einer Sammellinse mit 4,5 cm Brennweite. Mit dem so erhaltenen Lichtbündel annähernd paralleler Strahlen wurde eine feinkörnige Mattscheibe beleuchtet, die in geringem Abstand vor dem Kollimators spalt angeordnet war.

Monokline Modifikation.

Schon beim nochmaligen Messen von n_β an neugezüchteten Kristallen (an dem Prisma, gebildet aus den Flächen (101)—(100), nach der Methode der Minimalablenkung ohne Einbettungsmittel) ergab sich, daß der für die *D*-Linie ermittelte Wert mit dem früher angegebenen nicht übereinstimmte. So wurde nunmehr n_β an einer Anzahl Kristallen gemessen mit dem Ergebnis, daß jeder Kristall einen andern Wert für n_β ergab, obwohl alle jetzt gemessenen Kristalle aus demselben Kristallisationsversuch stammten, allerdings teilweise an verschiedenen Tagen herausgefischt worden waren.

Diese Erscheinung kann durch Meßfehler, Gründe, die physikalischer Natur sind oder durch verschiedene stoffliche Zusammensetzung der einzelnen Kristalle verursacht werden. Als physikalische Gründe kommen in Betracht: Der Brechungsindex n_β ein und desselben Kristalls könnte sich im Lauf einiger

1) Z. Krist. **70**, 505. 1929.

2) Z. Krist. u. Min. **12**, 209. 1887 und **25**, 435. 1893.

Tage stark ändern; dann könnte n_β sehr temperaturabhängig sein — die Messungen wurden bei Zimmertemperatur (R) ausgeführt; oder es haben die verschiedenen Kristalle eben tatsächlich verschiedene Brechungsexponenten, die von der Zeit und der Temperatur (im Gebiet 20—23° C) nicht abhängig sind und auch nicht auf verschiedene stoffliche Zusammensetzung zurückgeführt werden können. Tabelle 4 gibt sämtliche Werte von n_β , die nach der Methode der Minimalablenkung bei verschiedenen Kristallen an dem Prisma aus den Flächen (404)—(100) gemessen wurden, wieder.

Aus der Tabelle sehen wir: Die Werte von n_β der einzelnen Kristalle unterscheiden sich um bis zu 50 Einheiten der vierten Dezimale; die Meßfehler sind weit kleiner, sie erreichen je nach der Güte des Prismas höchstens drei Einheiten der vierten Dezimale, meistens sind sie geringer. Innerhalb der Temperaturschwankungen des Meßraums (20—23° C) sind die Werte von n_β ein und desselben Kristalls unabhängig von der Temperatur (Kristall 2); weiter wechselt n_β auch nicht innerhalb des Zeitraums, der zwischen Auskristallisation aus der Lösung und Vornahme der Messung bei den einzelnen Kristallen liegen könnte (Kristall 3). Demnach kann der Wechsel von n_β nicht durch Meßfehler, Temperaturunterschiede bei den einzelnen Messungen und verschiedenes Alter der Kristalle erklärt werden.

Der Wechsel von n_β könnte auch durch verschiedene chemische Zusammensetzung der einzelnen Kristalle verursacht werden. Das Adrenalonchlorhydrat oxydiert in wässriger Lösung leicht; deshalb wurde wiederum aus SO_2 -haltigem Wasser umkristallisiert und zwar möglichst unter Luftabschluß (Vakuummexsikkator). Da die Oxydationsprodukte von Adrenalonchlorhydrat als eines Brenzkatechinabkömmlings dunkel gefärbt sind, die erhaltenen und gemessenen Kristalle jedoch vollständig klar und farblos waren, so ist nicht anzunehmen, daß das Adrenalonchlorhydrat sich trotzdem oxydiert hätte und die Oxydationsprodukte durch Mischkristallbildung die chemische Zusammensetzung der einzelnen Kristalle verändert hätten. Das schwefelsaure Salz des Methylaminoaceto-brenzkatechin (freie Base des Adrenalonchlorhydrates) ist der Literatur nach in kaltem Wasser schwer löslich und kristallisiert in farblosen Blättchen¹⁾, die kristallographisch nicht weiter untersucht sind. Es wäre nun denkbar, daß sich die zugesetzte H_2SO_3 zu H_2SO_4 oxydiert, und diese dann das schwerlösliche schwefelsaure Salz gebildet hätte, und dieses wiederum durch Mischkristallbildung die stoffliche Zusammensetzung der einzelnen Kristalle verändert hätte. Aus diesem Grund wurden die Kriställchen nach der Messung mikroanalytisch (Bildung von $CaSO_4$) auf SO_4^{2-} untersucht. Es konnte jedoch in keinem Falle SO_4^{2-} nachgewiesen werden. Weiter kristallisiert das Adrenalonchlorhydrat mit einem Molekül Wasser²⁾; es ist nun anzunehmen, daß jeder Kristall genau die entsprechende Menge Wasser enthält; nachprüfen läßt sich dies jedoch nicht.

Dafür, daß die stoffliche Zusammensetzung der untersuchten Kristalle dieselbe war, spricht jedoch weiter noch die aus der Tabelle 4 zu entnehmende Tatsache, daß die Dispersion von n_β der einzelnen Kristalle dieselbe ist; die Kurven $\lambda - n_\beta$ fallen demgemäß zwar nicht zusammen, verlaufen aber parallel; in der Tabelle kommt dies durch den gleichen Wert der entsprechenden A -Werte zum Ausdruck.

1) Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4152. 1904.

2) Z. Krist. **70**, 497. 1929.

Tabelle 1. Ergebnisse für n_D , gemessen an dem Prisma (404)–(100).

Kristall Nr.	Datum der Messung	Temp. winkel	Prismen- winkel	500	Δ	530	Δ	560	Δ	589,3	Δ	610	Δ	640
1	—	R	60° 46,4'	1,66546	0,00631	1,65945	0,00541	1,65374	0,00443	1,64931	0,00369	1,64662	0,00312	1,64350
2	25. 3. 30	20,8°	60° 38,7'	1,66250	0,00685	1,65575	0,00525	1,65050	0,00447	1,64633	0,00360	1,64373	0,00304	1,64069
2	27. 3. 30	21,0°	60° 38,9'	1,66256	0,00661	1,65604	0,00560	1,65044	0,00429	1,64615	0,00354	1,64354	0,00328	1,64026
2	28. 3. 30	22,5°	60° 38,6'	1,66265	0,00673	1,65592	0,00548	1,65044	0,00409	1,64635	0,00385	1,64350	0,00298	1,64052
2	Mittelwert	R	60° 38,7'	1,66263	0,00673	1,65590	0,00544	1,65046	0,00448	1,64628	0,00369	1,64350	0,00310	1,64049
3	4. 4. 30	20,5°	61° 0,6'	1,66391	0,00685	1,65706	0,00546	1,65150	0,00438	1,64722	0,00353	1,64469	0,00324	1,64145
3	25. 4. 30	R	60° 59,0'	—	—	1,65785	0,00562	1,65173	0,00436	1,64737	0,00270	1,64467	—	—
3	Mittelwert	R	60° 59,8'	1,66391	0,00685	1,65721	0,00554	1,65167	0,00437	1,64730	0,00362	1,64468	0,00324	1,64145
6	Mai 1930	R	60° 51,9'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	Mai 1930	R	61° 4,8'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	Früh- jahr	R	61° 41'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	—	R	61° 29'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	1929	R	61° 30'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 2. Ergebnisse für n_e und n_γ , gemessen an dem Prisma (410)–(170).

Kristall Nr.	Datum der Messung	Temp. winkel	Prismen- winkel	500	Δ	530	Δ	560	Δ	589,3	Δ	610	Δ	640	Methode
Lavendelöl	20. 3. 30	22,3°	—	1,46543	—	1,46367	—	1,46162	—	1,45979	—	1,45867	—	1,45724	Einbettungsmittel
4	20. 3. 30	22,3°	66° 40,3'	1,77504	0,01083	1,76421	0,00900	1,75521	0,00717	1,74804	0,00456	1,74348	0,00544	1,73804	nach Brögger- Ramsayscher Methode
4	20. 3. 30	22,3°	66° 40,3'	—	—	—	—	1,50490	—	—	—	1,50491	—	—	{ n_e Minimum der Ablenkung
4	19. 3. 30	R	66° 40,2'	1,51048	0,00297	1,50721	0,00245	1,50476	0,00197	1,50276	0,00127	1,50152	0,00153	1,49999	{ n_γ Minimum der Ablenkung
Lavendelöl	29. 4. 30	21,5°	—	1,46670	—	1,46526	—	1,46339	—	1,46170	—	1,46076	—	1,45952	Einbettungsmittel
5	29. 4. 30	21,5°	67° 41,0'	1,77648	0,04452	1,76496	0,00880	1,75616	0,00760	1,74856	0,00428	1,74428	0,00520	1,73908	nach Brögger- Ramsayscher Methode
5	29. 4. 30	21,5°	67° 41,0'	—	—	—	—	—	—	1,50347	—	—	—	—	{ n_e Minimum der Ablenkung
5	28. 4. 30	R	67° 43,0'	1,51079	0,00300	1,50779	0,00257	1,50522	0,00215	1,50307	0,00124	1,50183	0,00152	1,50031	{ n_γ Minimum der Ablenkung
11	Früh- jahr	R	69° 44'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	{ n_e Minimum der Ablenkung
12	1929	R	66° 49'	—	—	—	—	—	—	1,50449	—	—	—	—	{ n_γ Minimum der Ablenkung

In Tabelle 4 ist noch der zur Messung von n_β benutzte brechende Winkel $(101) - (\bar{1}00)$ der einzelnen Kristalle angegeben. Auch er wechselt um ziemliche Beträge. Figur 4 zeigt, daß vielleicht zwischen der Größe dieses Winkels und dem gemessenen Brechungsindex ein gewisser Zusammenhang besteht.

Auch für n_α und n_γ wurden an verschiedenen Kristallen verschiedene Werte erhalten; die beiden Brechungsexponenten wurden an dem Prisma aus den Flächen $(110) - (\bar{1}\bar{1}0)$ bzw. $(\bar{1}10) - (\bar{1}\bar{1}0)$ bestimmt, n_α mit der gewöhnlichen Methode der Minimalablenkung, n_γ nach der Brögger-Ramsayschen Methode; für diese wurde ein planparalleles Gefäß benutzt, Einbettungsmittel

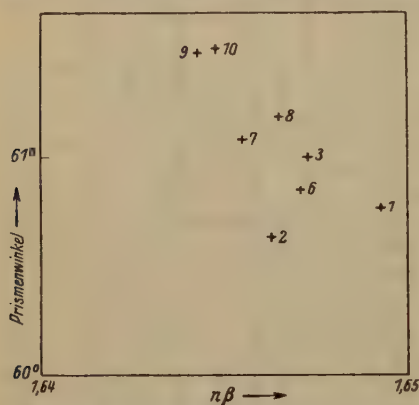


Fig. 4. Brechender Winkel $(101) - (\bar{1}00)$ und Brechungsindex n_β (D-Linie).

war Lavendelöl, dessen Brechungsindex nach jeder Meßreihe sogleich neu bestimmt wurde. Wie schon früher erwähnt, sind die Prismenflächen der Adrenalonchlorhydratkristalle bei größeren, längere Zeit gewachsenen Kristallen gerieft; es konnten deshalb zu den Messungen nur sehr kleine Kristalle verwendet werden (Breite zirka 0,8 mm, Länge 1—2 mm). Das Befestigen der Kriställchen an der als Objekthalter dienenden Justiernadel konnte nicht mit Klebewachs oder etwas derartigem geschehen, da dies sich in dem zur Messung notwendigen Einbettungsmittel gelöst hätte. Als brauchbar erwies sich Wasserglas oder noch besser ein »Heliosit«

genannter Kitt, der offenbar aus einer in einem Ester gelösten organischen Si-Verbindung (wahrscheinlich SiO_2 -Ester) besteht¹⁾. Im Verlauf einiger Tage ist er hart und in Lavendelöl (wohl auch in andern Ölen) unlöslich, so daß der Kristall vollkommen fest sitzt.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Messungen von n_α und n_γ . Bei den Messungen von n_γ nach der Brögger-Ramsayschen Methode wurde immer auch n_α für ein oder zwei Wellenlängen mitgemessen, um durch Vergleich mit dem entsprechenden nach der gewöhnlichen Methode der Minimalablenkung erhaltenen Wert einen Maßstab für die Genauigkeit jener Methode zu erhalten.

Es gelang auch, zwei Kristalle zu finden, die so günstig ausgebildet waren, daß an ihnen n_α und n_β bestimmt werden konnten (Kristalle 6 und 7). Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse. Bei beiden Kristallen konnten außer den zur Bestimmung der Brechungsexponenten notwendigen Winkeln auch noch der Winkel $(101) : (\bar{1}01)$ gemessen werden, so daß das Achsenverhältnis und $\Delta\beta$ errechnet werden konnten. Außerdem erlaubte Kristall 7 die Messung von n_α an den zwei Prismen aus den Flächen $(110) - (\bar{1}\bar{1}0)$ und $(\bar{1}10) - (\bar{1}\bar{1}0)$.

Aus den Tabellen 2 und 3 entnehmen wir, daß auch n_α und n_γ bei den verschiedenen Kristallen verschiedene Werte haben; doch ist die Diffe-

1) Hersteller: Laboratorium Helios G. m. b. H., Hannover.

renz bei weitem nicht so groß wie bei n_β . Immerhin sind die gefundenen Unterschiede weit höher als die Meßfehler, die für n_α zu höchstens drei Einheiten der vierten Dezimale anzusetzen sind; bei n_γ mögen sie höchstens etwa vier bis fünf Einheiten betragen. Wie für n_β , so ergibt sich nun auch für n_α und n_γ , daß ihre Dispersion bei den verschiedenen Kristallen innerhalb der Meßfehler gleich zu sein scheint. Interessant sind noch die Messungen an Kristall 7. Das Prisma aus den Flächen $(110) - (\bar{1}\bar{1}0)$ ist kristallographisch und -optisch gleichwertig dem aus den Flächen $(\bar{1}\bar{1}0) - (\bar{1}\bar{1}0)$. Trotzdem stimmen die an den beiden Prismen gemessenen Werte für den Brechungsindex n_α nicht überein; der Unterschied ist nicht groß, jedoch größer als die Meßfehler und reproduzierbar. Leider ging das kleine Kriställchen bei dem Versuch, es auf einer Justiernadel in geeigneter Weise anzukitten, verloren, so daß n_γ nicht gemessen werden konnte.

Tabelle 3.

Kristall Nr.	Temp.	Brechungs- index	Prisma	Prismen- winkel	Ergebnis für $\lambda = 589,3$	$\angle \beta$	a : b : c
6	R	n_α		$66^\circ 43,2'$	1,5035 ₉	} $95^\circ 43'$	1,5252 : 4 : 0,7079
6	R	n_β	$(104) - (\bar{1}00)$	$60^\circ 54,9'$	1,6470 ₇		
7	R	n_α	$(\bar{1}\bar{1}0) - (\bar{1}\bar{1}0)$	$66^\circ 43,2'$	1,5028 ₁	} $95^\circ 40'$	1,5249 : 4 : 0,7046
			$(\bar{1}\bar{1}0) - (110)$	$66^\circ 44,6'$	1,5035 ₂		
7	R	n_β	$(104) - (\bar{1}00)$	$61^\circ 4,8'$	1,6453 ₀		

Von den oben angeführten Möglichkeiten zur Erklärung des Unterschieds der Brechungsexponenten und der Winkel der einzelnen Kristalle konnten Meßfehler, starke Temperaturabhängigkeit und verschiedenes Alter der Kristalle als nichtzutreffend, verschiedene chemische Zusammensetzung als unwahrscheinlich nachgewiesen werden. Demnach müssen wir annehmen, daß den einzelnen Kristallen trotz gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen Kristallisationsbedingungen eben verschiedene Winkel und verschiedene Brechungsexponenten zukommen. Dies läßt dann auf einen nicht ganz gleichen, unvollkommenen Feinbau schließen, der die Verschiedenheit der Brechungsexponenten erklären würde.

Dies kann bis jetzt nur als Vermutung ausgesprochen werden; doch würde dadurch die wohl auch in andern Fällen schon beobachtete Inkonzanz der Winkel und Brechungsindizes bei chemisch einheitlichen Kristallen erklärt werden können. Das Adrenalonchlorhydrat ist jedoch zur weiteren Untersuchung und Klarlegung der Zusammenhänge ungeeignet, da die gleiche chemische Zusammensetzung der verschiedenen Kristalle wohl wahrscheinlich gemacht, aber nicht sicher bewiesen werden kann.

Es ist jedoch beabsichtigt, dieser Erscheinung der von Kristall zu Kristall wechselnden Brechungsexponenten weiter nachzugehen. Am aussichtsreichsten scheinen mir dafür kristallisierte Substanzen mit möglichst hoher Doppelbrechung und verhältnismäßig kompliziertem Molekülbau zu sein; bei solchen

Substanzen wird man am ehesten auch einen unvollkommenen Gitterbau annehmen dürfen. Diese Verhältnisse wird man besonders bei organischen Kristallen antreffen.

Rhombische Modifikation.

Wie früher wurden auch jetzt alle drei Brechungsexponenten an dem Prisma aus den Flächen (001)—(012) bestimmt, diesmal für die oben angegebenen sechs Wellenlängen. Leider gelang es nicht mehr, einen Kristall

Tabelle 4. Die Hauptbrechungsindizes der rhombischen Modifikation.

Datum	Temp.	Prismen- winkel	Brechungs- index	500	530	560	589,3	640	640
März 1930	R	50° 29'	n_α	1,5144	1,5106	1,5074	1,5043	1,5027	1,5040
			n_β	1,6232	1,6159	1,6137	1,6108	1,6073	1,6039
			n_γ	1,794	1,780	1,767	1,757	1,755	1,753

mit vollständig einwandfreien Flächen zu erhalten. Die Folge davon ist, daß die Messungen nur für n_α und n_β noch brauchbare Werte ergaben; die aus den verschiedenen Wertepaaren von Ein- und Ausfallswinkeln sich ergebenden Werte für n_γ differieren so sehr, daß nur drei Dezimalen als leidlich gesichert angesehen werden können. Tabelle 4 gibt die Resultate. Auch diese Werte unterscheiden sich von den früher gemessenen.

Zusammenfassung.

Es werden die drei Hauptbrechungsindizes der monoklinen und die der rhombischen Modifikation des Adrenalonchlorhydrates für die Wellenlängen $\lambda = 500; 530; 560; 589,3$ (D-Linie); 640; 640 gemessen. Bei der Messung von n_γ der monoklinen Modifikation wird die Brögger-Ramsaysche Methode angewandt. Es zeigt sich, daß die Brechungsindizes von Kristall zu Kristall verschiedene Werte ergeben. Diese Erscheinung wird besonders bei der monoklinen Modifikation verfolgt; sie ist nicht auf Meßfehler, starke Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes oder Wechsel derselben mit dem Alter der Kristalle zurückzuführen, wahrscheinlich auch nicht auf verschiedene chemische Zusammensetzung. Es wird deshalb nicht ganz gleicher, unvollkommener Gitterbau der Kristalle als Grund vermutet.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. P. J. Beger für das weitgehende Interesse und manchen Rat bei der Ausführung dieser Arbeit danken.

Hannover, den 28. Juni 1930.

Mineral.-Geologisches Institut der Technischen Hochschule.

Eingegangen den 1. Juli 1930.

Bericht über die Röntgentagung in Heidelberg vom 2. und 3. Juni 1930.

Veranstaltet von der Deutschen Gesellschaft für technische Röntgenkunde und vom Deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik, beide in Berlin.

Der Sinn der Heidelberger Röntgentagung war ein doppelter: einerseits wollte sie mit den neuen Ergebnissen bekannt machen, die in letzter Zeit aus Interferenzversuchen an Materie hervorgegangen waren, und sodann über Forschungsbereiche orientieren, deren Ausbau heute einen gewissen Abschluß erreicht hat und daher eine zusammenfassende Darstellung von Methoden und Resultaten erlaubt. Die Vielgestaltigkeit des aufgeworfenen Themas: Röntgenkunde und Materialprüfung mußte bei dieser auf das Grundsätzliche gerichteten Beleuchtung besonders deutlich werden. Es ist aus diesem Grunde besonders zu begrüßen, daß die Vorträge als Band II der Sammlung »Röntgentechnik in der Materialprüfung« erscheinen werden. An dieser Stelle soll ausführlicher nur auf jene Referate hingewiesen werden, deren Inhalt in die Domäne der Zeitschrift für Kristallographie fällt, und welche sich zudem mit prinzipiell neuen Fragen befaßt haben.

Die beiden Brennpunkte des Interesses waren der Beugungsversuch mit Elektronen und die Erforschung der Molekülstruktur und -anordnung durch Interferenzversuche an Flüssigkeiten und Gasen. Zum Interferenzversuch mit Elektronen an festen Körpern sprach E. Rupp (Berlin), wobei insbesondere der Ausbau zu einer Strukturanalyse (bei Verwendung schneller Elektronen) erläutert wurde. Die Frage des inneren Potentials (für Metalle 10–20 V, für Halbleiter 2–6 V, für Isolatoren < 0 V, mit steigender Temperatur $\cong 0$ V) wurde diskutiert und die aus der starken Wechselwirkung langsamer Elektronen mit dem Kristallgitter sich ergebende Nachweisbarkeit leichter Atome hervorgehoben. Daraus ergibt sich als praktische Anwendung die Untersuchung der Gaseinwirkung auf Metalle (Gitterauflockerung) und die der Passivität der Metalle (monomolekulare Gasschicht, O_2 ?, über der Metalloberfläche). Bei der Deutung der Beugungsmaxima bestehen für eine Reihe von Substanzen noch prinzipielle Schwierigkeiten, indem die Zahl der beobachteten Maxima die Zahl derjenigen, welche die Geometrie der Basisgruppe des betreffenden Körpers fordert, wesentlich übersteigt (Diamant, Rutil). In solchen Fällen genügt auch die Einführung halbzahliger Indizes nicht, um eine einwandfreie Indizierung zu erlauben. Mit der Untersuchung des Molekülbaues, insbesondere seiner Ermittlung aus Eigenschaften der Flüssigkeiten und Gase, befaßten sich die Vorträge von P. Debye (Leipzig) und H. Mark (Ludwigshafen). Der Debye'sche Vortrag stellte die Frage nach der Möglichkeit, aus Röntgeninterferenzen die Anordnung der Moleküle im flüssigen Zustande zu ermitteln. In der Tat gelingt es, die Intensität der abgelenkten Strahlung in bestimmter, eindeutiger Weise mit der Molekülgruppierung in der Flüssigkeit in Beziehung zu setzen, wenn die für das Einzelmolekül charakteristischen Interferenzen bekannt sind. Für Hg folgt aus den gefundenen Beugungsringen, daß eine Art kristalline Struktur vorliegt, welche allerdings nur über Bereiche besteht, deren Durchmesser wenige Atomabstände beträgt. H. Mark referierte über die Frage der Atomgruppierung in organischen Molekülen, wobei die Tetraederanordnung und ihre Deformation und das Problem der freien Drehbarkeit besonders unterstrichen wurden. Die Grundlage bildeten die neuen Versuchs-

ergebnisse, welche durch Beugung von Elektronen an Dampfstrahlen organischer Moleküle gewonnen wurden. Sie zeigen, daß eine freie Drehbarkeit zum Beispiel bei 4,2-Dichloräthan nicht vorliegt, daß vielmehr ausgezeichnete Lagen existieren. Weiterhin ergaben sie, daß der Benzol-, Naphtalin- und Anthracenring so gut wie eben sind. Der Abstand $C-C$ im Benzolring beträgt dabei $1,45 \text{ \AA}$, derjenige im Cyclohexan dagegen $1,54 \text{ \AA}$.

Eine Reihe von Vorträgen behandelten an diese allgemeinen Fragen anschließende Teilprobleme: J. J. Trillat (Paris) sprach über Röntgenuntersuchungen an Ölen, Fetten und Schmiermitteln, insbesondere über die Ausbildung einer geordneten Oberflächenstruktur, während im Innern der Flüssigkeit eine Ordnung nicht zu herrschen scheint. J. Hengstenberg (Ludwigshafen) berichtete über Röntgenintensitätsmessungen an Mischkristallen, indem der Unterschied in der Intensität zwischen reinem Stoff und Mischkristall bestimmt wird. Für $Ag-Au$ -Mischkristalle ergaben sich Werte, welche mit der von Laue'schen Theorie für den Fall statistischer Verteilung der Au -Atome übereinstimmen. G. Sachs (Berlin-Dahlem) beschrieb eine Reihe von unterdrückten Zustandsänderungen bei Metallen, welche durch das Abschrecken ganz oder teilweise verhindert und durch Anlassen ausgelöst werden können. Am bekanntesten sind die unterdrückten Ausscheidungen und die verhinderten Umwandlungen. Die verschiedenen Möglichkeiten, welche sich beim Anlassen ergeben, werden diskutiert und durch Beispiele belegt. Bei der Umwandlung wird unterschieden zwischen der Änderung der Gittersymmetrie und der Änderung der Atomanordnung, Vorgänge, welche mit verschiedener Geschwindigkeit ablaufen können. Beim Rückgang von Übersättigungen ist ein sprunghafter Verlauf oder ein stetiger möglich; der erste Fall führt auf einen Zerfall des Kristalls in ein ungeordnetes Kristallhaufwerk, während im zweiten Fall das Kristallgitter seine Orientierung beibehält.

Referate über Gegenstände, welche bereits mehrfach im gleichen Rahmen behandelt wurden, oder solche über Arbeiten, die in der Zeitschrift für Kristallographie erschienen sind, waren die folgenden:

Aufbau der festen Körper: J. D. Bernal (Cambridge): Ergebnisse der modernen Metallforschung, im wesentlichen ein Referat der Slater'schen Arbeit, welche mit der Systematik der Metalle des Vortragenden in Beziehung gesetzt wird. R. Brill (Oppau): Röntgenographische Bestimmung von Größe und Form submikroskopischer Kristalle. Eine Übersicht der kürzlich in der Zeitschrift für Kristallographie erschienenen Arbeiten. F. Wever (Düsseldorf): Zur Systematik der Eisenlegierungen. C. Gottfried (Berlin-Dahlem): Ergebnisse der Röntgenforschung bei anorganischen Stoffen. Siehe Referatenteil C der Zeitschrift für Kristallographie des laufenden Jahres. K. Herrmann (Berlin-Charlottenburg): Röntgenbilder flüssiger Kristalle. Siehe die vor kurzem in der Zeitschrift für Kristallographie erschienene Arbeit.

Methoden der Röntgenuntersuchung: G. von Hevesy (Freiburg i. Br.): Quantitative Spektralanalyse mit Röntgenstrahlen. Ziel und Fehlergrenzen werden diskutiert, insbesondere wird die Frage nach der Eliminierung der Fehlerquellen gestellt. E. Schiebold (Leipzig): Neuzeitliche Auswertungsmethoden. Besprochen werden vor allem die üblichen Indizierungsverfahren, die bekannten graphischen Methoden zur Indizierung der Diagramme und ihre Veranschaulichung am reziproken Gitter. J. Eggert (Leipzig): Temperaturabhängigkeit photographischer Prozesse. H. Geiger (Tübingen): Anwendungsbereich des Elek-

tronenzählrohrs. Wirkungsweise und Konstruktion des Zählrohrs, Anwendbarkeit und Empfindlichkeit werden besprochen und mit Demonstrationen belegt. H. Stintzing (Gießen): Röntgenstrahlen und chemische Bindung. Auf dem Gebiet der eigentlichen technischen Materialprüfung bewegten sich die folgenden Vorträge: F. Regler (Wien): Verwendung der Bremsstrahlung bei Feinstruktur-Untersuchungen. Die Frage nach dem Ersatz monochromatischer *Mo-K* oder *Ag-K*-Strahlung durch Bremsstrahlung, um damit eine Abkürzung der Belichtungszeiten zu erzielen, wird untersucht. M. Freiherr von Schwarz (München): Röntgenschatenbilder von Gußstücken und ihre densographische Auswertung. R. Berthold (Berlin): Neue physikalische und wirtschaftliche Grundlagen für die technische Röntgendurchleuchtung. N. Lefring (Bochum): Diaskopische Untersuchungen mit Röntgenstrahlen.

Brandenberger.

Eingegangen den 24. Juli 1930.

Gitterkonstanten der Mischkristallreihe Kupfer-Nickel.

Von W. G. Burgers und J. C. M. Basart.

Aus neueren Präzisionsbestimmungen¹⁾ der Gitterkonstanten verschiedener Legierungen geht es hervor, daß in vielen Fällen das Vegard'sche Additivitätsgesetz nicht genau erfüllt ist, sondern daß die Legierungsbildung mit einer Kontraktion des Gitters gepaart geht²⁾. Vor kurzem haben G. Sachs und J. Weerts (l. c. s. 484) gezeigt, daß dies sogar in der Mischkristallreihe der einander sehr nahe verwandten Elemente Gold und Silber, deren Gitterkonstanten sich überdies nur um rund 0,2% unterscheiden (*Au*: 4,0700 Å; *Ag*: 4,0776 Å), der Fall ist.

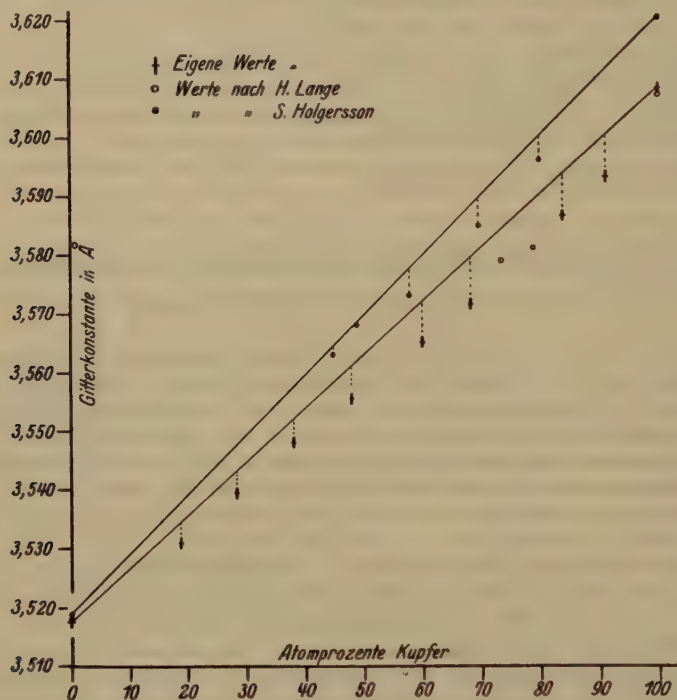
Im Zusammenhang mit der Tatsache, daß Kupfer-Nickel-Legierungen im hiesigen Laboratorium für anderweitige Untersuchungen bereitet worden waren, schien es uns der Mühe wert nachzuprüfen, wie die Verhältnisse in dieser Mischkristallreihe liegen. Es wurde dazu die von van Arkel³⁾ angegebene Methode zur Berechnung von genauen Gitterkonstanten durch Ausmessen der Linien hoher Ordnung angewendet. Zwar sind schon mehrere Untersuchungen über dieses System in der Literatur bekannt⁴⁾, jedoch sind deren Resultate, außer bezüglich der Tatsache, daß eine kontinuierliche Mischkristallreihe vorliegt, in der hier hervorgehobenen Frage nicht übereinstimmend. Auch weisen die angegebenen Zahlenwerte teilweise beträchtliche Unterschiede auf. Nach der Mehrzahl der genannten Autoren ist das einfache Vegard'sche Additivitätsgesetz innerhalb der Versuchsfehler erfüllt, während nach S. Holgersson eine geringe Kontraktion des Gitters bei der Mischkristallbildung stattfindet.

1) A. Westgren und A. Almin, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 14. 1929.

2) Bei *Au-Cu*-Legierungen (L. Vegard und H. Dale, Z. Krist. **67**, 157. 1928; A. E. van Arkel und J. C. M. Basart Z. Krist. **68**, 475. 1928) ebenso wie bei *Cu-Ag*-Legierungen mit hohem Silbergehalt (G. Sachs und J. Weerts, Z. Physik. **60**, 490. 1930) ist das Umgekehrte der Fall, während das System *W-Mo* sich linear verhält (A. E. van Arkel, Physica **6**, 64. 1926). 3) Z. Krist. **67**, 235. 1928.

4) E. C. Bain, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. **68**, 625. 1923. — E. A. Owen and G. D. Preston, Pr. phys. Soc. **36**, 28. 1924. — H. Lange, Ann. Physik. **76**, 482. 1925. — A. Sacklowski, Ann. Physik **77**, 260. 1925. — S. Holgersson, Ann. Physik **79**, 46. 1926. — L. Vegard und H. Dale, Z. Krist. **67**, 154. 1928.

Wie aus den weiter unten mitgeteilten Zahlenwerten hervorgeht, haben auch wir eine Kontraktion gefunden, welche außerhalb der Meßfehler liegt. Da von Holgersson keine einzelnen Dublettlinien ausgemessen wurden, und zur Berechnung der Gitterkonstanten für die Wellenlänge der verwendeten Fe- und Cu-K α -Strahlung das Mittel der Werte für die α_1 - und α_2 -Linien genommen wurde, sind die hier mitgeteilten Werte vielleicht genauer¹⁾.



Alle Aufnahmen wurden nach der von W. F. de Jong²⁾ angegebenen Abänderung der Bohlin'schen Methode in ein und derselben Kamera (Radius 4,4 cm) gemacht. Die durch rasche Abkühlung aus der Schmelze aus Mond-Nickel und Elektrolytkupfer hergestellten Legierungen wurden in der Form von schmalen gewalzten Bändchen verwendet. Letztere wurden während einiger Zeit auf so hohe Temperatur (bei den verschiedenen Legierungen variierend zwischen 500° und 700°C) im Wasserstoffstrom geglüht, daß eben noch keine oder nur ein Beginn von Rekristallisation stattfand, jedoch die inneren Spannungen

1) Die von Holgersson gemessenen Werte liegen rund 0,04 Å über den unserigen, auch der für reines Kupfer, obgleich in beiden Fällen Elektrolytkupfer verwendet wurde. Von den Werten der anderen genannten Autoren stimmen die von H. Lange mit Hilfe einer verbesserten Bohlin'schen Methode gefundenen am besten mit den unserigen überein; es sind jedoch außer den Werten für die reinen Komponenten nur die Gitterabstände der Legierungen mit 73,4 Atom% Cu ($a = 3,579$ Å) und mit 78,8 Atom% Cu ($a = 3,581$ Å) bestimmt worden. 2) Physica 7, 23. 1927.

soweit abgenommen hatten, daß die Aufnahmen scharf getrennte Dublettlinien zeigten. Zur Ausmessung gelangten die $Cu-K\alpha_1$ - und $Cu-K\alpha_2$ -Reflexionslinien der Netzebenen (420) und (334). Für die Wellenlängen dieser Strahlen wurden die im M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen (1924) angegebenen Werte benützt ($Cu-K\alpha_1$: 4,53730 Å; $Cu-K\alpha_2$: 4,54416 Å). Die Dublette waren deutlich getrennt und genau ausmeßbar¹⁾.

Die aus den vier gemessenen Linien eines bestimmten Filmes abgeleiteten Zahlenwerte der Gitterkonstante wichen, auch ohne Korrektur, von ihrem Mittelwert um nicht mehr als 0,0005 Å ab. Die für $\Theta = 90^\circ$ korrigierten Werte können mit großer Wahrscheinlichkeit als innerhalb 0,001 Å genau betrachtet werden. In der Tabelle sind die gefundenen Werte, nebst denjenigen, welche bei einem linearen Verlauf zu erwarten wären, zusammengestellt. Die Figur gibt die Resultate graphisch wieder (es wurde darauf verzichtet die gemessenen Gitterkonstanten durch irgendeine glatte Kurve zu verbinden, obwohl dies innerhalb der durch die vertikalen kurzen Streifen angedeuteten Genauigkeitsgrenzen gut möglich wäre); zum Vergleich sind auch die von Holgersson und die von Lange gemessenen Werte angegeben.

Tabelle.

Zusammensetzung in		a (gef.) $\pm 0,004$ Å	a (ber. für linearen Verlauf)	$a_{\text{ber.}} - a_{\text{gef.}}$
Gew. % Cu	Atom % Cu			
—	—	3,547 ₅ Å		
20	18,8	3,534	3,534 ₅ Å	0,003 ₅ Å
30	28,3	3,539 ₅	3,543	0,003 ₅
40	38,4	3,548	3,552	0,004
50	48	3,555 ₅	3,564	0,005 ₅
62	60	3,565	3,572	0,007
70	68,3	3,571 ₅	3,579 ₅	0,008
85	84	3,586 ₅	3,593 ₅	0,007
91,5	91	3,593	3,599	0,006
100	100	3,608		

Zusammenfassung.

Es wurden die Gitterkonstanten der Mischkristallreihe Kupfer-Nickel aufs neue bestimmt und eine Abweichung vom Vegard'schen Additivitätsgesetz nach kleineren Werten konstatiert.

Eindhoven, Juni 1930.

Naturkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

Eingegangen den 18. Juli 1930.

¹⁾ Die Bragg'schen Glanzwinkel variierten bei den verschiedenen Legierungen zwischen rund 78° und $72\frac{1}{2}^\circ$ für die (420)-Reflexion, und zwischen $72\frac{1}{2}^\circ$ und $68\frac{1}{2}^\circ$ für die (334)-Reflexion, die korrespondierenden Abstände der Dublette an beiden Seiten des Durchstoßpunktes zwischen rund 7 und 40 cm für (420) und 40 und 42 $\frac{1}{2}$ cm für (334). Der Abstand zweier Linien ein und desselbes Dublettes war 2 bis 4 mm.

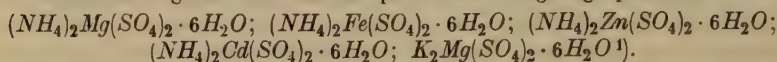
Beiträge zum Feinbau der Tuttonschen Salze.

I. Die Raumgruppe.

Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität
Leipzig Nr. 267.

Von **Wilhelm Hofmann** in Leipzig.

Es wurden einige Glieder der isomorphen Reihe röntgenographisch untersucht:



Die Kanten des monoklin prismatischen Elementarkörpers wurden zunächst bei Ammoniummagnesium- und Ammoniumzinksulfat aus Schichtlinienaufnahmen bestimmt. Die so vermessene Elementarzelle enthält zwei Moleküle der betreffenden Verbindung. Weitere Schichtlinienaufnahmen um $[0\bar{1}1]$, $[101]$, $[110]$, $[1\bar{1}1]$ ergaben bei beiden Salzen die einfach monokline Translationsgruppe ($I'm$). Die Schwenkaufnahmen nach der Methode von E. Schiebold²⁾ zeigten für sämtliche Salze übereinstimmend eine Auslöschung der ungeraden Ordnungen von $(0k0)$ ferner von $(h0l)$, wenn h ungerade. Damit ergibt sich die Raumgruppe C_{2h}^5 gekennzeichnet durch Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen

mit der Gleitkomponente $\frac{a}{2}$. Das zweiwertige Metall liegt in einer zweizähligen

Lage (C_2), also in einem der viererlei Symmetriezentren, welche jeweils basisflächenzentrierte Gitter bilden. Es kann als Nullpunkt des Koordinatensystems gewählt werden, so daß sich für seine Koordinaten die Werte (000) und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ ergeben. Die genaue Bestimmung der Ebenenabstände aus Vergleichsaufnahmen mit Gips nach der Schwenkmethode³⁾ ergab eine große Ähnlichkeit der Gitterkonstanten bei den verschiedenen Salzen, wie aus der folgenden, noch unvollständigen Zusammenstellung hervorgeht:

	a_0	b_0	c_0	β
$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$9,28 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$12,57 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$6,20 \pm 0,04 \text{ \AA}$	$107^\circ 06' 4''$
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$9,28 \pm 0,02$	$12,58 \pm 0,02$	$6,22 \pm 0,04$	$106^\circ 50' 5''$
$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$9,20 \pm 0,02$	$12,47 \pm 0,02$	$6,23 \pm 0,04$	$106^\circ 52' 4''$

Die Isomorphiebeziehungen dieser Salze ermöglichen eine Vereinfachung der Strukturbestimmung, indem man, ausgehend von einem Salz, z. B. von $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ das Gitter eines anderen Salzes, z. B. von $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ aufbaut als Ammoniummagnesiumsulfatgitter mit einem Zusatzgebilde vom Streuvermögen $\psi_{Zn} - \psi_{Mg}$ in den Lagen (000) , $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$. Die Strukturamplituden von Ammoniumzinksulfat, die aus Symmetriegründen reell sind, ergeben sich dann aus denen von Ammoniummagnesiumsulfat durch Hinzufügung einer bekannten Zusatzamplitude. Wenn man von einem Glied der Reihe zu einem anderen übergeht, indem man nur das einwertige Kation ändert, oder von einem Sulfat zu dem entsprechenden Selenat, kann man dieselbe formale Betrachtungsweise anwenden. Jedoch ist die Zusatzamplitude

1) A. E. H. Tutton, Crystalline Form and Chemical Constitution, London 1926, S. 409 ff. Ferner die Originalarbeiten desselben Verfassers in der Z. Krist.

2) E. Schiebold in F. Rinne, Einführung in die kristallographische Formenlehre usw. 4./5. Auflage. Leipzig 1922, S. 236 ff. und derselbe, Die Drehkristallmethode, Fortschritte der Mineralogie usw., 11, 113 ff. 1927. 3) E. Schiebold, Die Drehkristallmethode, S. 237. 4) A. E. H. Tutton, Die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe, Z. Krist. 41, 321 ff. 1906. 5) Derselbe, Das Mohrsche Salz und seine Alkalimetall-Isomorphie, Z. Krist. 52, 435. 1913.

in diesem Fall zunächst unbekannt, da sie von der Position des einwertigen Metalles, bzw. des Schwefels abhängt. Diese Auffassung scheint mir eine brauchbare Arbeitshypothese zu sein, um die Lagen des einwertigen Metalles und des Schwefels zu bestimmen, vorausgesetzt, daß die kleinen Verschiedenheiten der Sauerstoffparameter bei verschiedenen Gliedern der Reihe auf die Verschiedenheit der Intensitäten nur einen geringfügigen Einfluß ausüben.

Der Vergleich mit anderen wasserhaltigen Sulfaten, vor allem dem Gips, legt die Vermutung nahe, daß das Wasser an das zweiwertige Metall gebunden ist. Dem Verhältnis 1 : 6 von $Mg : H_2O$ entsprechend, könnte dies in Form einer Sechserkoordination, also einer oktaedrischen Umgebung der Mg -Atome mit Wassermolekülen geschehen. Die so entstandenen Gebilde legen sich in dichtester Packung aneinander, womit die basisflächenzentrierte Anordnung der relativ kleinen Atome des zweiwertigen Metalles erklärt wäre. Dadurch wären die Möglichkeiten für die Lage des einwertigen Metalles, bzw. der NH_4 -Gruppe, und der SO_4 -Gruppen stark eingeengt. Beide Radikale können ja wegen ihres tetraedrischen Baues nicht in Symmetriezentren liegen. Die genaue Untersuchung dieser Verhältnisse ist im Gange.

Eingegangen 30. Juli 1930.

Tagung des erweiterten Tabellenkomitees in Zürich, 28.—31. Juli 1930.

Das in London eingesetzte Tabellenkomitee (vgl. Z. Krist. **70**, 394. 1929), bestehend aus den Herren Astbury, Bernal, Hermann, Mauguin, Niggli und Wyckoff, einberufen durch Herrn Bernal, hielt am 31. Juli eine Sitzung im Mineralogischen Institut in Zürich ab. An den vorhergehenden Tagen hatten eingehende Diskussionen über die Ausgestaltung gemeinsamer internationaler Tabellen zur Strukturbestimmung ebendort stattgefunden, zu denen durch Einladung des Komitees die Herren Brandenberger, Ewald, Kolkmeijer, Parker, Pauling, Schiebold, Schleede und Schneider zugezogen waren.

Nach der Begrüßung durch Herrn Niggli eröffnete Herr Bernal als Sekretär des Komitees die Sitzung. Der Vorsitz bei den Verhandlungen wurde, da Herr Niggli wegen zeitweiser Behinderung ablehnte, Herrn Ewald übertragen. Sitzungen fanden am 28., 29., 30. und 31. Juli statt, im ganzen etwa 25 Stunden. Außerdem wurden manche Fragen auch außerhalb der Sitzungen vorbereitet. Die Teilnehmer hatten zudem ein detailliertes Sachprogramm erhalten, das von Bernal, Ewald, Hermann und Mauguin vorbereitet war und dem die Verhandlungen sich eng anschließen konnten.

Der erste Vormittag brachte bereits eine für alles Weitere sehr wichtige Entscheidung, nämlich die Einigung auf eine gemeinsame rationelle Raumgruppennomenklatur für die Zwecke des ins Auge gefaßten Tabellenwerks. Sie folgt bis auf eine kleine Abänderung dem Vorschlag, der auf Grund der Bezeichnungssysteme von Hermann und von Mauguin den Teilnehmern zugestellt worden war. Über diese Nomenklatur wird Herr Mauguin demnächst in dieser Zeitschrift berichten. Es wird gehofft, daß die rationelle Nomenklatur sich im Laufe der Zeit durchsetzt; in den Tabellen wird daneben die Schoenflies'sche Bezeichnung angegeben. Nach dieser Einigung wurde der Inhalt des Tabellenwerks im einzelnen besprochen, und es wurden Richtlinien bezüglich der Achsen- und Ursprungswahl, der Ausführung der Bilder, der

analytischen Darstellung der allgemeinen und speziellen Punktkoordinaten, der Angabe der Punktsymmetrie und weiterer Einzelheiten festgelegt.

Neben diesen rein geometrischen Angaben sollen bei der Besprechung der einzelnen Raumgruppen die Auslöschungen für die allgemeinen Punktlagen angegeben werden, sowie die zusätzlichen, die für spezielle Punktlagen gelten, soweit diese allein durch Symmetriebedingungen festgelegt sind, nicht durch spezielle Parameterwerte. Ferner werden Strukturfaktoren für die allgemeine Punktlage aller Raumgruppen angegeben, und zwar in reeller Form und in möglichst weitgehender Produktzerlegung. Die zellengleichen Untergruppen sollen aufgezählt werden; auf eine Darstellung weiterer Untergruppen und aller Obergruppen wird zunächst verzichtet.

Neben den von C_1 bis C_h fortschreitenden Tabellen der einzelnen Raumgruppen sollen nach Eigenschaften geordnete Übersichtstabellen gegeben werden, insbesondere wurden Tabellen, geordnet nach Auslöschungsgesetzen und nach Punktsymmetrien, besprochen. Weitere Tabellen mit Übersichten über die Bezeichnungsweise bei verschiedenen Autoren und in verschiedenen Sprachen wurden vorgesehen.

Neben den Raumgruppentabellen sollen in einem gesondert gehefteten Teil Zahlen- und Funktionstabellen, für den Laboratoriumsgebrauch bei Strukturbestimmungen, hergestellt werden. Hier wurden ins Auge gefaßt: Tabellen

von Funktionen von $\sin \vartheta$ und $\cos \theta$, wie $\sin^2 \theta$ oder $\sqrt{\frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 2\theta}}$ u. dgl.

Diese Tabellen sollen einen doppelten Eingang erhalten nach gewöhnlicher Winkelteilung in Grade und Minuten und nach natürlichem Winkelmaß (letzteren zur direkten Ausrechnung von Linienabständen auf zylindrischen Filmen). Eine zweite Gruppe von trigonometrischen Tabellen soll zur Erleichterung der Berechnung von Strukturfaktoren dienen. In diesen wurde eine Einteilung des Vollwinkels in 1000 Teile vorgeschlagen, so daß beim Berechnen von Fouriergliedern ganze Vielfache von 2π auf die einfachste Art abgezogen werden können (also $\sin 2\pi x$ und $\cos 2\pi x$ gegen x tabuliert). Weitere Tafeln betreffen verschiedene nützliche binäre und ternäre quadratische Formen. Den Schluß des Tabellenwerks sollen physikalische Zahlentabellen bilden: Wellenlängen in Emission und Absorption, Normalien für Gitterkonstanten, Atomfaktoren, Absorptionskoeffizienten und Intensitätsformeln.

In der Sitzung des Ausschusses wurden Mittel und Wege besprochen, diese Arbeit nach der organisatorischen und finanziellen Seite hin durchzuführen. Die Arbeit der Vorbereitung der Tabellen wurde auf die einzelnen Mitglieder der Tagung verteilt; mit der zusammenfassenden Leitung der Vorbereitungen wurde Herr Dr. C. Hermann betraut. Es wurde weiter beschlossen, das Komitee durch Kooptierung der Herren Sir William Bragg und M. v. Laue zu erweitern. Die Arbeit der finanziellen Vorbereitung wurde ebenfalls auf verschiedene Schultern verteilt. Es wurde beschlossen, daß die Tabellen eine dreisprachige Einleitung (in deutsch, englisch und französisch) erhalten, jedoch nicht notwendig in allen Teilen dreisprachig durchgeführt werden sollten. Es soll versucht werden, ein internationales Konsortium von Verlegern an ihrer Herstellung zu interessieren.

Die Teilnehmer der Tagung schieden mit dem Gefühl herzlicher Dankbarkeit für die Gastfreundschaft, die ihnen im Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule in Zürich gewährt worden war.

Stuttgart, den 3. August 1930.

P. P. Ewald.

11. The Structure of Anthophyllite $H_2Mg_7(SiO_3)_8$.

By

B. E. Warren and D. I. Modell, Cambridge, Mass., U.S.A.

(With 5 figures.)

Abstract.

Anthophyllite $H_2Mg_7(SiO_3)_8$ is the simplest member of the orthorhombic amphiboles. Although the chemical composition has previously been written $MgSiO_3$, analyses of anthophyllite from Falun, Sweden and Edwards, N. Y. when calculated on a basis of 24 (O, OH, F) are shown to fit very well the composition $H_2Mg_7(SiO_3)_8$.

Using a small fragment of anthophyllite from Edwards, N. Y., the three axial lengths were determined in the usual way from rotation photographs. ($K\alpha Mo$) $a = 48.5 \text{ \AA}$, $b = 17.9 \text{ \AA}$, $c = 5.27 \text{ \AA}$. The form (hkl) in terms of the old crystallographic axes, becomes ($2h, k, l$) in terms of the new axes of the true unit cell. The cell contains 4 molecules $H_2Mg_7(SiO_3)_8$. From series of 45° and 4° oscillation photographs, indices were assigned to about 300 reflexions, and assuming holohedral orthorhombic symmetry, the space group determined as V_h^{16} .

A close connection is found to exist between the axes of anthophyllite and those of enstatite, the structure of which has been previously determined. "a" and "c" are identical in the two structures, while "b" in anthophyllite is just double the value of "b" in enstatite. Furthermore, the whole set of ($h0l$) reflections from the two crystals are practically identical in intensity. The anthophyllite structure must, however, differ from that of enstatite in that the V_h^{16} space group contains reflexion planes parallel to (040), whereas in the enstatite space group, only glide planes are present. From these facts a connection is found between the two structures, such that a block of the enstatite structure is introduced directly into the V_h^{16} space group, and then multiplied by action of the symmetry elements to produce the anthophyllite unit cell. In the transformation, one eighth of the Mg atoms would be placed in structurally unlikely positions, and are therefore left out, bringing the structure in agreement with the chemical composition.

Each silicon is surrounded by four oxygens arranged at the corners of a tetrahedron. Part of the oxygens of each tetrahedral group are shared with neighboring groups, forming sets of double silicon-oxygen chains lying parallel to the "c" axis. One twelfth of the (O, OH) atoms are no longer bound to silicon, and to only three Mg. From Pauling's rule it follows that these atoms must be singly charged, and therefore represent the (OH) content of the crystal.

From the correspondence to the enstatite structure, approximate coordinates are obtained for all the atoms. The unit cell contains 456 atoms and 64 parameters are required to specify their location. Calculated amplitude contributions for fifty planes are in very good agreement with the observed intensities of the corresponding reflexions.

The monoclinic and orthorhombic pyroxenes and amphiboles form four structure types, closely related to one another. In either group the transition from the monoclinic to the orthorhombic member involves a doubling of the cell along a' . The transition from pyroxene to amphibole involves a doubling of the cell along " b ". The single and double silicon-oxygen chains are recognized as being the characteristic and distinguishing features of the pyroxenes and amphiboles respectively.

I. Introduction.

The pyroxenes and amphiboles form a large group of important minerals, closely related in axial ratio, optical properties, and chemical composition. The structures of the monoclinic pyroxenes¹⁾, monoclinic amphiboles²⁾ and orthorhombic pyroxenes³⁾ have been reported in previous papers in this journal. As yet there has been no complete structure determination of an orthorhombic amphibole. Anthophyllite $H_2Mg_7(SiO_3)_8$ is the simplest member of the orthorhombic amphiboles, and with the structure determination of anthophyllite, reported in this paper, the group of monoclinic and orthorhombic pyroxenes and amphiboles is now completed. The connection in structure between the four members of this group of minerals is a very close one, and serves to explain in a simple way the very close connection which has long been recognized to exist between all of their physical properties.

Although the composition of anthophyllite is usually given as $MgSiO_3$, it will be shown that both from the chemical analyses and from the X-ray structure investigation, the true ideal composition should be written $H_2Mg_7(SiO_3)_8$ rather than $MgSiO_3$. The unit cell of anthophyllite turns out to be unusually large. There are 456 atoms in the unit cell, and 64 parameters are required to specify their location. In spite of this apparent complexity of the structure, the atomic positions have been readily determined by means of a close connection which was found to exist between the anthophyllite structure and that of the monoclinic amphiboles on the one hand, and the orthorhombic pyroxenes on the other.

II. Chemical Composition of Anthophyllite.

In the papers on the structures of the monoclinic amphiboles, it was shown that the X-ray structure determination lead to a composition $H_2Mg_7(SiO_3)_8$ for the monoclinic amphibole "Kupfferite". The chemical

1) B. Warren and W. L. Bragg, "The Structure of Diopside". Z. Krist. **69**, 468. 1928. 2) B. Warren, "The Structure of Tremolite". Z. Krist. **72**, 42. 1929. "The crystal structure and chemical composition of the monoclinic amphiboles". Z. Krist. **72**, 493. 1930. 3) B. Warren and D. I. Modell, "The Structure of Enstatite". Z. Krist. forthcoming.

analyses were found to agree very well with this new formula, and to be in definite disagreement with the previously accepted composition $MgSiO_3$.

Our present investigation deals with the corresponding orthorhombic amphibole anthophyllite, and the X-ray structure investigation, which follows, shows conclusively that in the orthorhombic amphiboles, the chemical composition is again to be written $H_2Mg_7(SiO_3)_8$.

The material used in the present investigation was a very pure anthophyllite from Edwards, New York, the analysis of which has been given by Allen and Clement¹). K. Johansson has recently given the analysis of an anthophyllite from Falun, Sweden²). These two analyses are given below, calculated on a basis of 24 (O, OH, F).

Table I.
Anthophyllite from Falun, Sweden.

	% Wt.	No. Mol.	No. (O, OH, F)	No. Metals on basis 24 (O, OH, F)	
SiO_2	55.97	0.9349	4.8638	7.84	7.94 (Si, Al)
Al_2O_3	0.59	0.0058	.0174	.10	
Fe_2O_3	4.46	0.0094	.0273	.15	
FeO	15.38	0.2141	.2141	4.80	7.04 ($Mg, Fe, etc.$)
MnO	0.48	0.0068	.0068	.11	
CaO	0.37	0.0066	.0066	.11	
MgO	23.04	0.5744	.5744	4.84	
Na_2O	0.11	0.0018	.0018	.03	
K_2O	0.03	0.0003	.0003	—	2.36 (OH, F)
H_2O	2.33	0.1293	.1293	2.17	
F_2	0.45	0.0118	.0236	.19	
			2.8624		
		$\frac{1}{2} \times .0236 =$.0118		
			2.8506		
		$\frac{24.}{2.851} =$	8.42		

It is evident that the anthophyllite analysis in Table I is well represented by the formula $H_2(Mg, Fe)_7(SiO_3)_8$. With the Edwards anthophyllite in Table II, it will be noted that the two groups (Si, Al) and (Mg, Fe) are distinctly low, and that the group (OH, F) is too high.

¹) Allen and Clement, Am. J. Sci. **26**, 494. 1908. ²) K. Johansson, »Vergleichende Untersuchungen an Anthophyllit, Grammatit und Cummingtonit«. Z. Krist. **73**, 24. 1930.

The water content in this sample is much higher than that usually found, and it seems quite certain that only about half of this water is actually combined. If we make the reasonable assumption that only 2.2% H_2O is combined, and recalculate the analysis on this basis, we find a very good agreement with the general amphibole formula.

$$(Si, Al) = 8.09 \quad (Mg, Fe, \text{etc.}) = 6.94 \quad (OH, F) = 2.0.$$

Table II.

Anthophyllite from Edwards, N. Y.

	% Wt.	No. Mol.	No. (O, OH, F)	No. Metals on basis of 24 (O, OH, F)
SiO_2	59.29	0.9870	4.9740	7.76
Al_2O_3	0.59	.0058	.0174	.09
Fe_2O_3	0.29	.0048	.0054	.03
MgO	30.98	.7685	.7685	6.04
FeO	.06	.0008	.0008	.04
MnO	2.77	.0394	.0394	.34
Na_2O	0.37	.0060	.0060	.40
CaO	4.26	.0224	.0224	.18
K_2O	0.49	.0020	.0020	.03
H_2O	3.80	.2410	.2410	3.52
F_2	0.20	.0052	.0104	.08

$$\begin{aligned} & 3.0570 \\ \frac{1}{2}x \cdot 0.0104 &= - .0052 \\ & 3.0518 \end{aligned}$$

$$\frac{24.}{3.052} = 7.86$$

In both the above analyses, it will be noted that the (Mg, Fe, Mn, Ca) group is only about $\frac{7}{8}$ of the (Si, Al) group. The composition of the orthorhombic amphibole anthophyllite is definitely $H_2Mg_7(SiO_3)_8$ rather than as previously given $MgSiO_3$, and the X-ray structure investigation which follows confirms this.

III. Unit Cell and Space Group.

The three primitive translations of the orthorhombic unit cell were determined in the usual way from rotation photographs about the three principal axes. The specimen was a small fragment of anthophyllite from Edwards, N. Y. about $0.2 \times 0.5 \times 4.0$ mm. and completely bathed

in the radiation ($K\alpha Mo$). From the layer line distances the three primitive translations were calculated as follows¹):

$$a = 48.5 \text{ \AA}$$

$$b = 47.9$$

$$c = 5.27$$

The corresponding axial ratios are found to be

$$a : b : c = 4.035 : 4 : 0.294.$$

The crystallographic axial ratio is given by Dana as $a : b = 0.5437 : 4$. In the true unit cell the "a" axis must therefore be taken double the value previously assumed. In terms of the new axes of the true unit cell, the general form (hkl) will have the indices ($2h, k, l$). As Johansson has pointed out, the common cleavage prism of the orthorhombic amphiboles will have the symbol (210) and not (410) as has been previously assigned.

The number of molecules $H_2Mg_7(SiO_3)_8$ in the unit cell is calculated as follows:

$$n = \frac{V \sigma N}{M}$$

V = volume of cell

σ = density = 2.90 (direct determination)

N = Avogadro number

M = Molecular weight $H_2Mg_7(SiO_3)_8 = 780.7$

$$n = \frac{48.5 \times 47.9 \times 5.27 \times 10^{-24} \times 2.90 \times .606 \times 10^{24}}{780.7} = 3.94.$$

There are accordingly 4 molecules $H_2Mg_7(SiO_3)_8$ per unit cell.

The space group determination was made in the usual way by indexing the spots on a number of 15° oscillation photographs, the oscillations being about the "a" and "b" axes. Because of the fact, that in anthophyllite both the "a" and "b" axes are very long, it was found that certain spots could not be indexed with certainty from 15° oscillations. To avoid this uncertainty, and allow a complete indexing, a 4° cam was used in place of the 15° cam. Using this 4° cam, and with the crystal set very accurately optically, it was possible to make a complete indexing of reflexions without any uncertainty due to the long "a" and "b" axes. Indices were assigned in this way to about 300 reflexions. A few of the general planes are listed in Table III, and the following conditions will be seen to obtain:

¹) These axes are in good agreement with those given recently by K. Johansson. $a = 48.52 \text{ \AA}$, $b = 48.037 \text{ \AA}$, $c = 5.270 \text{ \AA}$. »Untersuchungen an Anthophyllit, Grammatit und Cumingtonit«. Z. Krist. **73**, 34. 1930.

General planes (hkl)

$h + k + l =$ both odd and even

$hkl =$ mixed and unmixed

$h + k, k + l, h + l =$ odd and even.

Table III.

Observed general planes (hkl).

454	482	564	842
254	282	664	942
354	582	474	942
454	222	274	484
464	322	374	494
264	422	474	294
364	642	574	594
464	742		

The lattice cannot be body centered, face centered, or side centered. It follows therefore that the lattice can be only the simple orthorhombic lattice Γ_0 . Assuming holohedral orthorhombic symmetry, the only possible space groups are then $V_h^1 - V_h^{16}$.

In Table VI are listed the planes ($h0l$), ($h k 0$), ($0kl$) observed on the plates.

The following points will be noted.

($h00$) ($0k0$) ($00l$) occur only for even orders.

($h k 0$) $h + k =$ odd and even

h occurs only even

($h0l$) $h + l =$ odd and even

h and l occur both odd and even

($0kl$) $k + l$ occurs only even

k and l occur both odd and even.

Of the 46 possible space groups $V_h^1 - V_h^{16}$, all but V_h^1 , V_h^5 , V_h^{13} and V_h^{16} are immediately excluded by reflections actually appearing. The observed halvings are exactly those demanded by V_h^{16} and as it would be very difficult to explain this regular absence of large groups of reflections for the space groups V_h^1 , V_h^5 and V_h^{13} it is justifiable to conclude that the space group of anthophyllite is V_h^{16} .

IV. Atomic Arrangement.

The structure of the orthorhombic pyroxene "enstatite" $MgSiO_3$ has recently been completely determined¹⁾. Comparison of the axial lengths

1) loc. cit. 3).

in anthophyllite with those which were found for enstatite, discloses a very close connection between the unit cells of the two substances.

Enstatite $MgSiO_3$ orthorhombic pyroxene	Anthophyllite $H_2Mg_7(SiO_3)_8$ orthorhombic amphibole
$a = 48.20 \text{ \AA}$	$a = 48.5 \text{ \AA}$
$b = 8.87$	$b = 17.9$
$c = 5.20$	$c = 5.27$

" a " and " c " are practically identical in the two structures, and " b " in anthophyllite is just double the value of " b " in enstatite. This relation between the unit cells of the orthorhombic pyroxenes and amphiboles is identical to the relation which has previously been found to exist, between the monoclinic pyroxenes and amphiboles.

Diopside $CaMg(SiO_3)_2$ monoclinic pyroxene	Tremolite $H_2Ca_2Mg_5(SiO_3)_8$ monoclinic amphibole
$a = 9.74 \text{ \AA}$	$a = 9.78 \text{ \AA}$
$b = 8.89$	$b = 17.8$
$c = 5.24$	$c = 5.26$
$\beta = 74^\circ 40'$	$\beta = 73^\circ 58'$

In both the monoclinic and orthorhombic systems, the transition from pyroxene to amphibole involves a doubling of the " b " axis, with the other cell dimensions remaining constant. The change in chemical composition between pyroxene and amphibole is also the same in the two systems.

The cross connection between the four groups of pyroxenes and amphiboles is such a close one that the structure of anthophyllite could be derived in either of two ways: (1) anthophyllite is related to enstatite in the same way that tremolite is related to diopside, (2) anthophyllite could be derived from the tremolite structure by the same method which was used in deriving the enstatite structure from that of diopside. The first method of approach will be used here.

Since the " a " and " c " axes are practically identical in length, in enstatite and anthophyllite, it is immediately suggested that the projections of the two structures on (010) must be very similar. This is found to be actually the case. The reflexions of the type ($h0l$) depend only on the projection of the structure on (010) and a comparison of ($h0l$) reflexions from anthophyllite and enstatite shows a very striking correspondence throughout.

Table IV. Comparison of (*h*0*l*) reflexions from Enstatite and Anthophyllite.

Anthophyllite		Enstatite		All <i>h</i> 0 <i>l</i> with <i>l</i> odd are halved
101	v.w.			
201	v.w.			
301	v.w.			
401	v.w.			
102	v.w.	102	w.m.	
202	v.s.	202	v.s.	
302	m.s.	302	s.	
402	w.	402	abs.	
502	s.	502	v.s.	
103	v.w.			All <i>h</i> 0 <i>l</i> with <i>l</i> odd are halved
203	v.w.			
002	v.w.	002	w.	
004	v.w.	004	m.	
200	w.	200	abs.	
400	w.m.	400	m.	
600	w.	600	v.w.	
800	w.m.	800	abs.	
1000	abs.	1000	abs.	
1200	v.s.	1200	v.s.	
1400	abs.	1400	v.w.	

From the close correspondence in the (*h*0*l*) reflexions from the two structures, it follows that their projections upon (040) must of necessity be practically identical. Between the two structures there is however a very important difference. The space group of anthophyllite is V_h^{16} and it must contain reflexion planes parallel to (040), whereas the space group of enstatite is V_h^{15} , and only glide planes are present.

From the complete similarity in the (*h*0*l*) set of reflexions, it follows that whole blocks of the anthophyllite and enstatite structures must be similar. Our problem now comes down to determining how reflexion planes, perpendicular to "*b*", can be introduced into the enstatite structure, and still not destroy the essential scheme of grouping. They cannot cut the silicon oxygen chains, since these do not themselves possess reflexion plane symmetry, and to introduce such a plane would either change completely the scheme of grouping, or would bring two silicons too close together.

In Fig. 4 is represented half the unit cell of enstatite $a/2 \times b \times c$ projected on (001). Consideration shows that there is only one way in

which the reflexion planes may be introduced into the enstatite structure so as to preserve the essential scheme of grouping, and also not lengthen the "b" axis far too much. They must have the position AA' or BB' in Fig. 4, and consideration shows that these two alternatives are equivalent.

In Fig. 2 is represented the anthophyllite space group V_h^{16} projected on (004). The reflexion planes are at intervals $b/2 = 8.9 \text{ \AA}$ which is

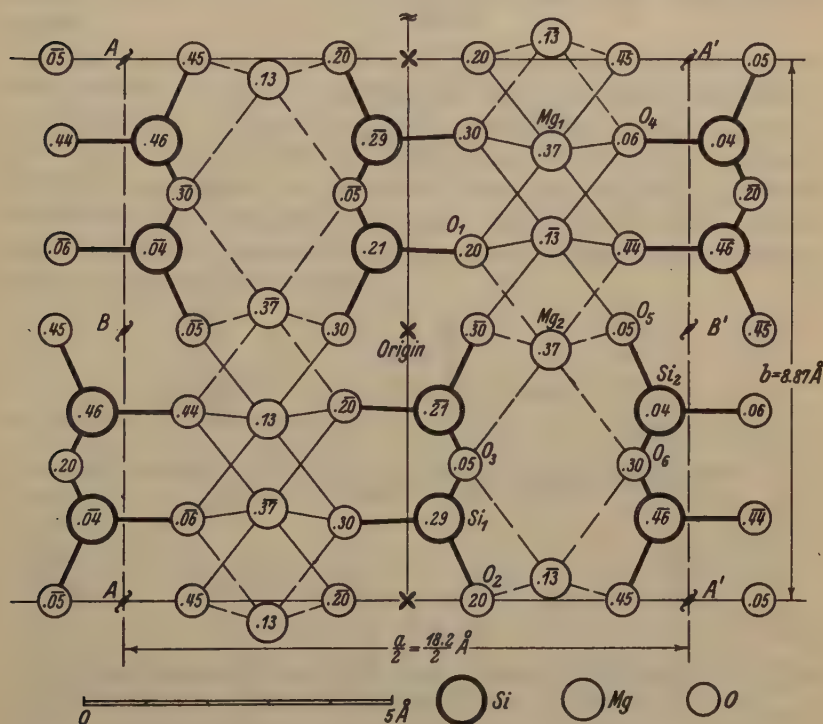


Fig. 4. The Structure of Enstatite $MgSiO_3$ projected on (004). Only half the unit cell $a/2 \times b \times c$ is shown. The figures within the circles represent the Z coordinates in decimal parts of the "O" axis.

just the length of the "b" axis in enstatite. The block of enstatite structure in Fig. 4 is now to be introduced into the V_h^{16} space group, (Fig. 2) so that AA' in Fig. 4 shall lie on the reflexion planes in Fig. 2.

It will be seen that the dimensions, and arrangement of symmetry elements are such that the whole block of enstatite structure $AAA'A'$ in Fig. 4, can be set bodily into the space $AAAA$ in the space group

V_h^{16} in Fig. 2. By the action of the symmetry elements in V_h^{16} the atoms already introduced are then repeated, and the complete unit cell of anthophyllite produced.

The structure arrived at in this way is shown in Fig. 3 projected on (001). Only half the unit cell $a/2 \times b \times c$ is represented.

In the anthophyllite unit cell there are 4 molecules $(OH)_2Mg_7Si_8O_{22}$ and therefore

$$\begin{array}{r} 8(OH) \\ 28 Mg \\ 32 Si \\ 88 O \end{array}$$

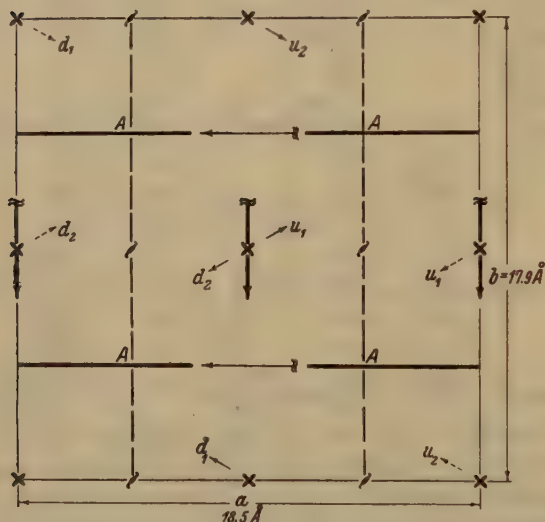


Fig. 2. Space group V_h^{16} projected on (001). The axes are labelled here to correspond to the anthophyllite structure.

in the cell. If all the Mg atoms in the enstatite structure were brought over into the corresponding positions in the anthophyllite structure of Fig. 3, there would be Mg atoms as represented in Fig. 3 and in addition at the positions MM . There would then be $32 Mg$ in the unit cell rather than 28. Of these $32 Mg$, 4 would be situated at the positions MM , where they would be surrounded only by oxygens which are already bound to two silicons each. The position MM is therefore a very improbable one for a doubly charged cation such as Mg . The atoms which would have gone into the MM position are accordingly left out, and the total Mg content per unit cell becomes 28 in accor-

dance with the chemical composition $H_2Mg_7(SiO_3)_8$. In the transition from enstatite to anthophyllite, 8 anions are produced which are no longer bound to silicon, and are bound to only three *Mg*. Pauling's rule of electrostatic valence bonds suggest that these 8 atoms must be singly charged anions such as $(OH)^-$, rather than doubly charged ions such as O^{--} . From the chemical composition there are 8 (OH) atoms in the unit cell, and one may justifiably conclude that the 8 anions labelled (OH) in Fig. 3 do indeed represent the (OH) content of the crystal.

From the way in which the anthophyllite structure of (Fig. 3) has been derived from that of enstatite, one may write down immediately the approximate coordinates of all the atoms in the anthophyllite structure from the corresponding coordinates in the structure of enstatite. In Table V are given the number of atoms of each kind, and their coordinates, the coordinates being given both in degrees and in decimal parts of the axial lengths. The origin of coordinates is a symmetry center in the V_h^{16} space group.

Table V.
Coordinates of Atoms in Anthophyllite.

	No.	θ_1	θ_2	θ_3	X	Y	Z
<i>Mg</i> ₁	8	45°	60°	135°	.13	.17	.38
<i>Mg</i> ₂	8	45	30	— 45	.13	.08	— .13
<i>Mg</i> ₃	8	45	— 7	135	.13	— .02	.38
<i>Mg</i> ₄	4	45	90	— 45	.13	.25	— .13
<i>Si</i> ₁	8	40	— 63	104	.03	— .18	.29
<i>Si</i> ₂	8	40	— 27	— 76	.03	— .08	— .24
<i>Si</i> ₃	8	80	— 27	46	.22	— .08	.04
<i>Si</i> ₄	8	80	— 63	— 164	.22	— .18	— .46
<i>O</i> ₁	8	22	26	72	.06	.07	.20
<i>O</i> ₂	8	22	64	— 108	.06	.18	— .30
<i>O</i> ₃	4	20	— 90	72	.06	— .25	.20
$(OH)_1$	4	20	90	72	.06	.25	.20
<i>O</i> ₅	8	20	0	— 108	.06	0.0	— .30
<i>O</i> ₆	8	48	— 45	17	.05	— .18	.05
<i>O</i> ₇	8	48	— 45	— 163	.05	— .18	— .46
<i>O</i> ₈	8	68	64	20	.19	.18	.05
<i>O</i> ₉	8	68	26	— 160	.19	.07	— .44
<i>O</i> ₁₀	8	70	0	48	.19	0.0	.05
<i>O</i> ₁₁	4	70	— 90	— 162	.19	— .25	.45
$(OH)_2$	4	70	90	— 162	.19	.25	— .45
<i>O</i> ₁₃	8	72	— 45	108	.20	— .18	.30
<i>O</i> ₁₄	8	72	— 45	— 72	.20	— .13	— .20

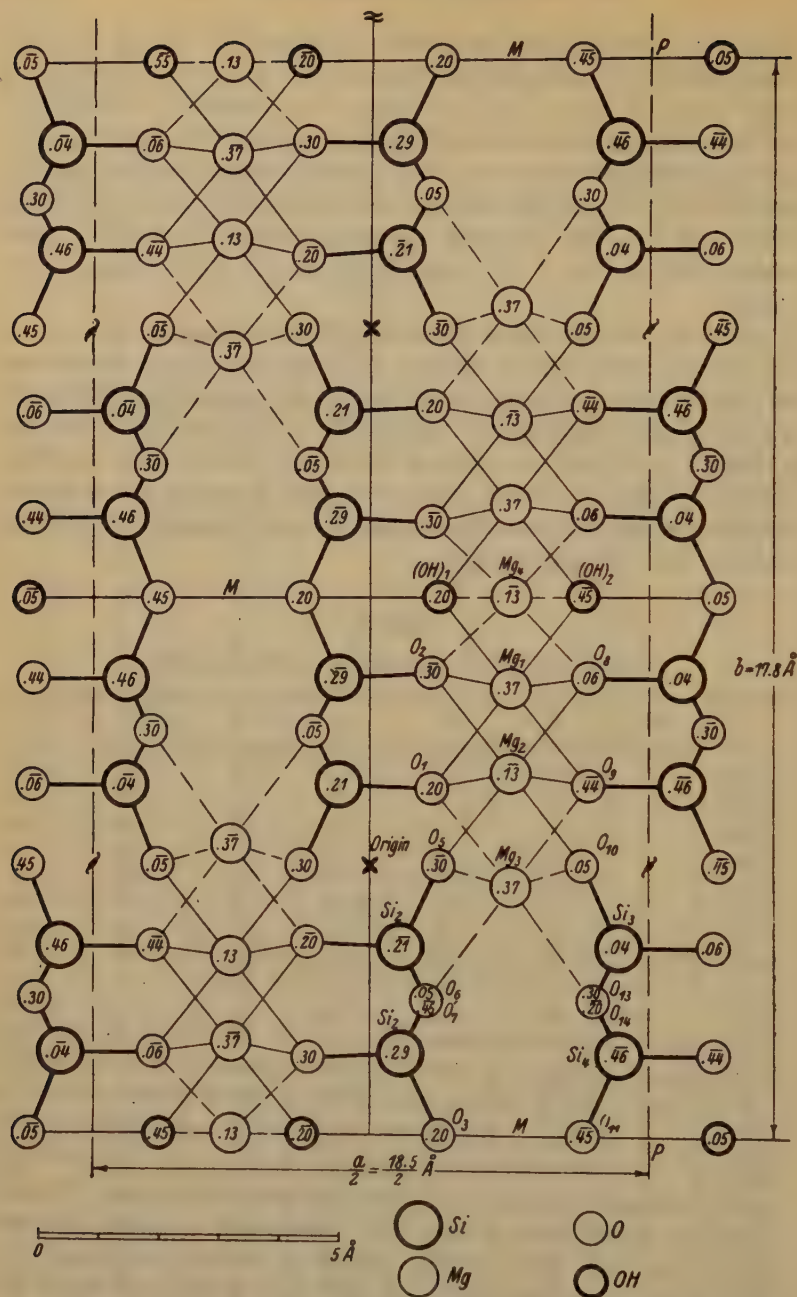


Fig. 3. The Structure of Anthophyllite $H_2Mg_7(Si_4O_{13})_8$. Only half the unit cell $a/2 \times b \times c$ is shown. The figures within the circles represent the Z coordinates in decimal parts of the " c " axis. The heavy lines connecting Si and O outline the cross section of the double silicon-oxygen chains.

From the approximate values of the atomic coordinates and the $f^{(1)}$ values of the atoms, one can calculate immediately the amplitude con-

Table VI. Comparison of Calculated Amplitude Contributions and Observed Intensities of Spots.

hkl	$\sin \theta$	Calc. F	ξ	$\frac{ F }{\xi \frac{1}{2}}$	Obs. Int.
200	.039	0.0	.039	0.	w.
400	.078	+ 446.0	.078	460.	w.m.
600	.117	0.0	.117	0.	w.
800	.156	- 420.0	.156	302.	w.m.
1000	.195	0.0	.195	0.	abs.
1200	.234	- 464.0	.234	957.	s.
1400	.273	0.0	.273	0.	abs.
020	.040	+ 28.	.040	140.	w.m.
040	.080	- 436.	.080	480.	m.s.
060	.120	+ 42.8	.120	37.	w.
080	.160	- 42.	.160	30.	w.
0100	.204	- 34.6	.204	74.	w.
0120	.244	+ 400.	.244	820.	v.s.
0140	.284	+ 46.8	.284	32.	w.
002	.136	0.0	.136	0.	abs.
004	.272	+ 26.4	.272	50.	v.w. or abs.
210	.045	+ 63.2	.039	320.	m.s.
230	.070	- 43.2	.039	210.	w.
420	.090	- 37.2	.078	483.	w.
440	.110	- 402.0	.078	366.	s.
640	.145	- 349.2	.117	905.	v.s.
680	.180	- 495.2	.117	555.	s.
820	.160	+ 34.2	.156	78.	v.w.
840	.175	+ 44.4	.156	443.	v.w.
1010	.195	- 434.4	.195	302.	m.s.
401	.070	+ 46.2	.070	61.	v.w.
201	.073	+ 23.8	.070	140.	v.w.
301	.090	+ 20.0	.070	76.	v.w.
401	.105	0.		0.	v.w.
102	.140	+ 9.2	.140	30.	v.w.
202	.140	- 368.8	.140	984.	v.s.
302	.150	- 468.4	.140	449.	m.s.
402	.160	- 42.0	.140	32.	w.
502	.170	+ 300.0	.140	802.	s.
103	.200	+ 44.8	.202	32.	v.w.
203	.200	+ 20.8	.202	48.	v.w.

4) W. L. Bragg and J. West, "A technique for the X-ray examination of crystal structures with many parameters". Z. Krist. **69**, 448. 1928.

Table VI (continued).

hkl	$\sin \theta$	Calc. F	ξ	$\frac{ F }{\xi^{\frac{1}{2}}}$	Obs. Int.
011	.070	— 57.2	.070	244.	w.
031	.094	+ 59.2	.090	200.	w.
051	.120	— 4.2	.120	4.	v.w.
022	.140	0.	.140	0.	v.w.
042	.155	— 4.4	.155	4.	v.w.
013	.200	+ 34.8	.200	78.	v.w.
033	.210	— 182.0	.210	398.	m.s.
053	.225	— 285.2	.225	600.	s.
073	.245	+ 179.2	.245	362.	m.s.
024	.270	— 22.0	.270	42.	w.
044	.280	— 60.4	.280	114.	w.

tribution per unit cell for any reflexion (hkl). In the space group V_h^{16} the amplitude contribution per unit cell takes the form

$$F = \sum_n \begin{Bmatrix} 2 \\ 1 \end{Bmatrix} f_n [\cos(h\theta_1 + k\theta_2 + l\theta_3) + (-1)^k \cos(h\theta_1 - k\theta_2 + l\theta_3) \\ + (-1)^{h+l} \cos(h\theta_1 + k\theta_2 + l\theta_3) + (-1)^{h+k+l} \cos(h\theta_1 - k\theta_2 - l\theta_3)].$$

Although the anthophyllite coordinates, which have been derived from consideration of the enstatite structure, must necessarily be considered as approximate, they are sufficiently accurate for a preliminary calculation of amplitude contributions. By then comparing these calculated contributions with the corresponding intensities observed on the plates, any appreciable errors in the coordinates will become evident, and the appropriate corrections can be made. In Table VI are given the calculated amplitude contributions per unit cell F for about fifty reflexions.

The observed intensities are related to the calculated amplitude contributions by the following approximate relation

$$I \propto \left(\frac{F}{\xi^{\frac{1}{2}}} \right)^2$$

where in cylindrical coordinates ξ is the coordinate in the equatorial plane of the point (hkl) in the reciprocal lattice. The general agreement in Table VI between calculated values of $\frac{F}{\xi^{\frac{1}{2}}}$ and the intensities observed on the plates is quite satisfactory throughout, and allows one to accept immediately the proposed structure as correct. Although a few slight changes in the atomic coordinates would doubtless improve the general agreement, in view of the complexity of the structure it does not ap-

pear worth while to carry this work out. The anthophyllite unit cell contains 156 atoms and involves 61 variable parameters. An accurate fixing of all the parameters, from consideration of the observed intensities, is therefore out of the question.

V. Discussion of the Anthophyllite Structure.

In the proposed structure each silicon is surrounded by four oxygens as in other silicates, but part of the oxygens of each tetrahedral group are held in common with neighboring groups. The tetrahedra, thus linked together at their corners by shared oxygens, form endless chains lying parallel to the "c" axis of the crystal. The silicon-oxygen chain produced is a kind of double chain, with composition Si_4O_{11} per unit length, and is represented in Fig. 5b. In the structure, the silicon-oxygen chains lie side by side parallel to the "c" axis of the crystal, and are bound together by the magnesium atoms.

Each Mg atom is surrounded by 6 oxygens or OH in an approximately octahedral arrangement. It is interesting to note that the OH ions are not bound to silicon, but to three Mg atoms, arranged approximately at the corners of an equilateral triangle. The (OH) ion does not lie in the plane of the three Mg , but is in an asymmetric position, displaced appreciably in a direction perpendicular to the plane of the three Mg , in keeping with its dipole character. The arrangement of Mg and OH is therefore similar to that in the layer structure $Mg(OH)_2$.

According to Pauling's¹⁾ rule of electrostatic valence bonds, the total bonding to an anion should equal its valence. In the anthophyllite structure, the various oxygens are bound to both silicon and magnesium atoms, and the total bonding to the oxygens varies between 1.7 and 2.3. The (OH) ions are each bound to three Mg , and their total bonding is therefore $3 \times \frac{2}{3} = 4.0$. The Pauling rule is therefore very satisfactorily obeyed.

It has been pointed out in a previous paper that the distinguishing features of the pyroxene and amphibole groups, are to be found in the single and double type of silicon-oxygen chains, out of which they are built. In the anthophyllite structure, it is the double type of silicon-oxygen chain (Fig. 5b) which is produced, and on this basis, anthophyllite is to be classed as a true member of the amphibole group.

Although the silicon oxygen chains in anthophyllite are the double chains, and very similar to one another, they form two sets which are not crystallographically equivalent, and which differ slightly one from

1) L. Pauling, J. Am. chem. Soc. 51, 1940. 1929.

the other. In Fig. 3 one set lies up and down the central portion of the figure while the other set is arranged up and down the left and right hand edges of the figure. The set in the central part lies on symmetry centers and screw axes, while those at the side are arranged on screw axes and glide planes. In spite of this difference in the symmetry of the region occupied, the two sets of chains appear to differ very little from one another.

The relation between the structure of the orthorhombic amphibole anthophyllite, and the structure of the monoclinic amphiboles can be readily seen from Fig. 3. In Fig. 3 the half unit cell $a/2 \times b \times c$ of anthophyllite is shown, projected on (004). On page 495, loc. cit. (2) was shown the unit cell of tremolite projected on (004). Comparison of the two figures will show that the half unit cell of anthophyllite (Fig. 3), is practically identical to the full unit cell of tremolite. The manner in which the crystal builds on from this common block is the point which distinguishes one from the other. In anthophyllite there is a glide plane along PP with glide $\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$, and the crystal builds on by reflection and glide across this plane. If the block of structure in Fig. 3 were to represent a monoclinic amphibole, there would be a 2 fold screw axis along PP parallel to the " b " axis in place of the glide plane. The crystal block would then build on by rotation and glide about this axis. The difference between the monoclinic and orthorhombic amphiboles is essentially just this difference in the two ways of building on from a block of structure which is common to both.

VI. The General Relations between the Pyroxenes and Amphiboles.

With the completion of anthophyllite as the type structure of the orthorhombic amphiboles, the pyroxene and amphibole group appears to be closed¹). It will now be worth while to sketch briefly the close relation existing between the four members; monoclinic pyroxene, orthorhombic pyroxene, monoclinic amphibole, orthorhombic amphibole. The relation is shown schematically in Fig. 4.

The section $ABEF$ represents the unit cell of the monoclinic pyroxenes, with $AF = a$, $AB = b$ and $AA = c$. If a glide plane is introduced along $EEFF$, the resulting cell $ABHI$ is that of the ortho-

¹) X-ray work on other minerals usually classed with the pyroxenes and amphiboles such as Wollastomite, Rhodonite, Cossyrite, etc., indicates that these substances have no close relation to the pyroxene amphibole group. B. Gossner und F. Mussgnug, C. Min. (A) 1928, 277. B. Gossner und K. Brückl, C. Min. (A) 1928, 346. B. Gossner und F. Mussgnug, C. Min. (A) 1929, 5.

rhombic pyroxenes. If instead a reflection plane is introduced along $BB'E'E$, the resultant cell $ACDF$ is that of the monoclinic amphiboles. If both the glide and the reflection planes are introduced, the resultant cell $ACGI$ is that of the orthorhombic amphiboles.

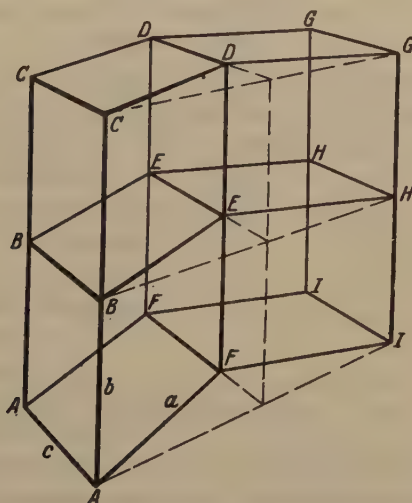
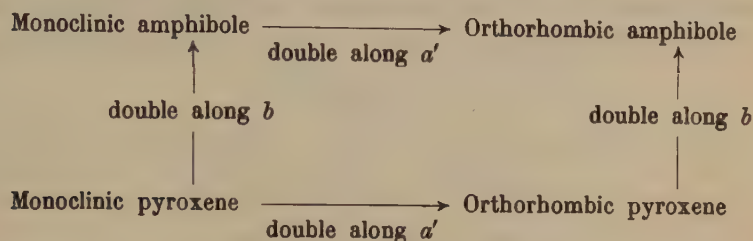
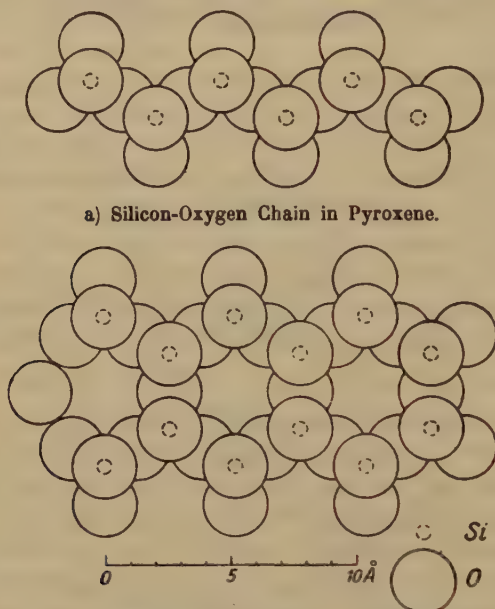


Fig. 4. Schematic Representation of the relation between the unit cells of the monoclinic and orthorhombic pyroxenes and amphiboles.

In Fig. 5 are reproduced the two forms of silicon-oxygen chains, Fig. 5a representing the single chain of the pyroxenes, and Fig. 5b the double chain of the amphiboles. The single and double chains appear to be the characteristic and distinguishing features of the pyroxene and amphibole groups. In the pyroxenes there are both monoclinic and orthorhombic members, but both have the single chain as the characteristic feature of the pyroxenes. In the amphibole group both the monoclinic and orthorhombic members have the double chain as characteristic of the amphiboles.

In both groups of substances, the chains lie parallel to the "c" axis of the crystal, and are most certainly responsible for the tendency which this class of substances shows for elongation parallel to the "c" axis. In the amphiboles the tendency toward elongation along "c" is often carried to the extreme, and the substance exists only as a fibre.



a) Silicon-Oxygen Chain in Pyroxene.
b) Silicon-Oxygen Chain in Amphibole.
Fig. 5. Pyroxene and Amphibole Chains.

Presumably there is a reinforcing action in the double chains giving them a mechanical strength along the chain direction, which is greater than that displayed by the single chains.

We wish to express our thanks to Professor C. Palache of Harvard University, who very kindly put at our disposal the specimens of anthophyllite used in this investigation. To Professor W. L. Bragg, F.R.S., we wish to express our best thanks for kindly making a critical examination of this work.

Cambridge, Mass. U.S.A. May 28, 1930.

Received June 20th 1930.

12. Interferenzfarben bei Kombination und Mischung von doppelbrechenden und optisch-drehenden Kristallen.

Von

A. Ehringhaus in Göttingen.

(Mit 4 Textfigur.)

1. Relative Dispersion der Doppelbrechung bei Kombination zweier Kristalle.

Die Interferenzfarbe einer doppelbrechenden Kristallplatte im parallelen polarisierten Licht, zwischen gekreuzten Nicols, ist nur abhängig von der Dicke der Platte und der Stärke der Doppelbrechung für die Wellenlängen des sichtbaren Spektrums. Der Charakter der Interferenzfarbe ist dabei durch die Dispersion der Doppelbrechung für denselben Spektralbereich gegeben. Bei Überlagerung von zwei (allgemeiner von mehreren) Kristallplatten tritt je nach der Lage der Hauptschwingungsrichtungen der einen Platte zu denen der andern eine bestimmte algebraische Addition der Gangunterschiede ein. Als singuläre Fälle ergeben sich hierbei die beiden, wo entsprechende Schwingungen in den beiden Platten parallel oder wo sie senkrecht zueinander liegen. Im ersten Falle tritt Addition, im zweiten Falle Subtraktion der Gangunterschiede ein. Unter der meistens zutreffenden Annahme, daß entsprechende Schwingungen für das ganze sichtbare Spektrum gleich orientiert sind, entspricht dies der Addition bzw. Subtraktion sämtlicher Ordinaten der Gangunterschiedskurven beider Platten für alle Wellen-

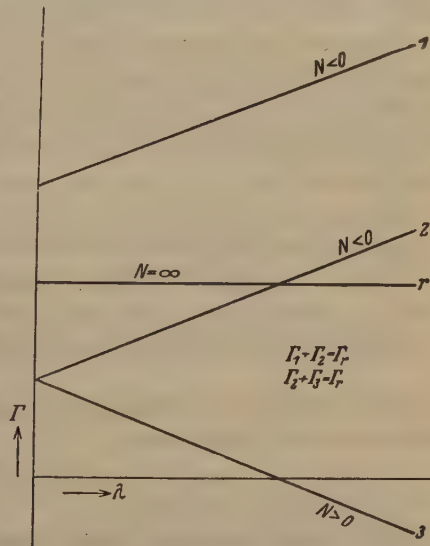


Fig. 1.

längen des sichtbaren Spektralgebietes. Als resultierende Γ -Kurve ergibt sich hierbei für die beiden zusammenwirkenden Platten eine neue Gangunterschiedskurve, die im allgemeinen eine ganz andere mittlere Neigung zur Wellenlängenachse hat als die beiden Komponentenkurven. Wie aus Fig. 4 ersichtlich, wo die Γ -Kurven einfach als gerade Linien dargestellt sind, welche ungefähr der mittleren Kurvenneigung entsprechen, kann bei Addition oder Subtraktion der Ordinaten zweier Gangunterschiedskurven auch eine resultierende Kurve mit der Neigung Null, also mit einer zur λ -Achse parallelen Lage entstehen. Es ist leicht einzusehen, daß durch Kombination von zwei passenden Gangunterschiedskurven eine Kurve von jeder gewünschten mittleren Neigung, also von jeder Dispersion der Doppelbrechung erhalten werden kann.

Sehr bequem und mit einer hinreichenden Genauigkeit läßt sich die durch Kombination von zwei Kristallplatten in Additions- oder Subtraktionsstellung entstehende Interferenzfarbe mathematisch errechnen mit Hilfe der relativen Dispersion der Doppelbrechung $N = \frac{\Delta D}{\Delta F - \Delta C}^1$. Bezeichnen wir die Gangunterschiede der beiden übereinanderliegenden Kristallplatten mit Γ_1 und Γ_2 , so wird der resultierende Gangunterschied in der Subtraktions- bzw. in der Additionsstellung $\Gamma = \Gamma_1 \mp \Gamma_2$. Wenn d_1 und d_2 die Dicken der beiden Platten, ΔC , ΔD und ΔF die Stärke der Doppelbrechungen für die C-, D- und F-Linie und zwar mit dem Index 1 für die erste und mit dem Index 2 für die zweite Kristallplatte bedeuten, so gilt:

$$d_1 \cdot \Delta C_1 \mp d_2 \cdot \Delta C_2 = \Gamma_C = d \cdot \Delta C,$$

$$d_1 \cdot \Delta D_1 \mp d_2 \cdot \Delta D_2 = \Gamma_D = d \cdot \Delta D,$$

$$d_1 \cdot \Delta F_1 \mp d_2 \cdot \Delta F_2 = \Gamma_F = d \cdot \Delta F.$$

$$\frac{d_1 \cdot \Delta D_1 \mp d_2 \cdot \Delta D_2}{d_1 \cdot \Delta F_1 \mp d_2 \cdot \Delta F_2 - d_1 \cdot \Delta C_1 \pm d_2 \cdot \Delta C_2} = \frac{\Delta D}{\Delta F - \Delta C} = N.$$

Nach Division von Zähler und Nenner auf der linken Seite durch $d_1 d_2 \cdot \Delta D_1 \cdot \Delta D_2$ erhält man:

$$\frac{\frac{1}{d_2 \cdot \Delta D_2} \mp \frac{1}{d_1 \cdot \Delta D_1}}{\frac{d_1 (\Delta F_1 - \Delta C_1)}{d_1 d_2 \Delta D_1 \Delta D_2} \mp \frac{d_2 (\Delta F_2 - \Delta C_2)}{d_1 d_2 \Delta D_1 \Delta D_2}} = \frac{\frac{1}{d_2 \cdot \Delta D_2} \mp \frac{1}{d_1 \cdot \Delta D_1}}{\frac{1}{N_1} \cdot \frac{1}{d_2 \cdot \Delta D_2} \mp \frac{1}{N_2} \cdot \frac{1}{d_1 \cdot \Delta D_1}} = \frac{N_1 \cdot N_2 \cdot (d_1 \cdot \Delta D_1 \mp d_2 \cdot \Delta D_2)}{N_2 \cdot d_1 \cdot \Delta D_1 \mp N_1 \cdot d_2 \cdot \Delta D_2} = \frac{N_1 \cdot N_2 \cdot (\Gamma_1^D \mp \Gamma_2^D)}{N_2 \cdot \Gamma_1^D \mp N_1 \cdot \Gamma_2^D} = N. \quad (1)$$

1) A. Ehrlinghaus, N. Jb. Min. Beil.-Bd. 41, 357. 1946.

Aus der letzten, durch fetten Druck hervorgehobenen Formel läßt sich die relative Dispersion der Doppelbrechung einer aus zwei übereinanderliegenden doppelbrechenden Kristallplatten bestehenden Doppelplatte berechnen, wenn die Einzelplatten die Dispersion der Doppelbrechung N_1 und N_2 und die Gangunterschiede Γ_1^D und Γ_2^D für die D -Linie haben und zwar bei Subtraktionsstellung, wenn das Minuszeichen, bei Additionsstellung, wenn das Pluszeichen gesetzt wird. Für zwei bestimmte Kristallplatten mit verschiedener relativer Dispersion der Doppelbrechung sind N_1 und N_2 von deren Dicke unabhängig, Γ_1^D und Γ_2^D können dagegen je nach Wahl der Dicken d_1 und d_2 alle möglichen Werte annehmen. Gemäß unserer Formel lassen sich also schon aus zwei Kristallen mit verschiedenen Werten N_1 und N_2 durch Änderung der Dicken d_1 und d_2 und damit der Gangunterschiede Γ_1^D und Γ_2^D der aus den Kristallen hergestellten Platten Kombinationsplatten mit allen möglichen oder doch mit sehr verschiedenen N -Werten herstellen. Praktisch realisierbar werden die Kombinationsplatten natürlich nur dann, wenn sich aus den Gangunterschieden wirklich herstellbare Dickenwerte d_1 und d_2 ergeben. Diese Dicken dürfen also weder allzu groß noch allzu gering sein.

Von besonderm Interesse ist zunächst der Fall, wo $N = \pm \infty$ wird. Nach meinen Erfahrungen sind die zur Zeit bekannten Kristalle mit recht großen Werten N nicht genügend homogen und auch von Exemplar zu Exemplar in ihren optischen Eigenschaften nicht hinreichend konstant, um gleichmäßige, brauchbare optische Präparate aus ihnen herzustellen. Die obige Formel gibt aber ein Mittel an die Hand, aus zwei genügend homogen zu habenden Kristallen mit endlichen N Kombinationspräparate mit $N = \pm \infty$ herzustellen. Da $N = \infty$ wird, wenn der Nenner in der Formel gleich Null wird, so kann man den zu zwei Werten N_1 und N_2 und einem angenommenen Wert Γ_1^D gehörenden Wert Γ_2^D berechnen aus der Gleichung:

$$N_2 \cdot \Gamma_1^D \mp N_1 \cdot \Gamma_2^D = 0$$

$$\Gamma_2^D = \pm \frac{N_2}{N_1} \Gamma_1^D. \quad (2)$$

Da bei Änderung des Gangunterschiedes der beiden einzelnen zur Kombinationsplatte gehörenden Kristallplatten unter Beibehaltung des gefundenen Dickenverhältnisses $d_1 : d_2$ der sich aus einer der vorigen Formeln ergebende Wert N konstant bleibt, so ist es möglich, nicht nur Kombinationsplatten sondern auch Kombinationskeile mit einem gewünschten N -Wert herzustellen. Hieraus ergibt sich die für die Herstellung von gleichmäßig guten Demonstrationspräparaten mit be-

stimmten N -Werten und diesen entsprechenden Interferenzfarbenfolgen wichtige Tatsache, daß man Keilpräparate aus optisch homogenen, genügend groß vorkommenden und gut zu bearbeitenden Kristallen schleifen kann. Man ist also nicht mehr darauf angewiesen, übermäßig weiche, allzu leicht spaltende, zu kleine oder aus sonstigen Gründen schwer zu bearbeitende Kristalle für die Herstellung von solchen Keilen zu verwenden.

Tabelle 4 enthält drei Beispiele von Kombinationsplatten in Subtraktionsstellung mit $N = \infty$. Aus Formel 2 sind die Werte Γ_2^D und hieraus und aus den bekannten Zahlen \mathcal{A}_2^D , der Doppelbrechung für die D -Linie, die Dicke d_2 der zweiten Kristallplatte berechnet, wobei die Dicke d_1 der ersten Platte gleich 1 gesetzt worden ist.

Tabelle 4.

Kombinationskristallplatten in Subtraktionsstellung mit der relativen Dispersion der Doppelbrechung $N = \infty$.

Lichtfortpflanzung \perp optische Achse.

Kombi- nation	1	N_1	Γ_1^D mm	d_1 mm	2	N_2	Γ_2^D ber. mm	\mathcal{A}_2^D	d_2 mm
a	Quarz	33,67	0,009440	1	Kalkspat	23,68	0,006385	0,47497	0,0374
b	Kalkspat	23,68	0,17197	1	Natriumnitrat	13,4	0,09734	0,3513	0,0387
c	Strontium- dithionat	4,8	0,00344	1	Kalium- lithiumsulfat	-2	0,003789	0,00057	6,6472

Zur Berechnung von Γ_2^D und des zugehörigen d_2 , wenn $d_1 = 1$ ist, wird die Gleichung 2 am besten in eine günstigere Form gebracht. Nach Division der rechten Seite durch $N_1 \cdot N_2$ und Multiplikation mit dem entstehenden Nenner erhält man

$$\Gamma_2^D = \pm \frac{\Gamma_1^D \left(\frac{N}{N_1} - 1 \right)}{\left(\frac{N}{N_2} - 1 \right)}. \quad (3)$$

Nach Wahl der beiden Komponenten mit den Werten N_1 und N_2 und des Gangunterschiedes Γ_1^D , am einfachsten für die Dicke $d_1 = 1$, braucht man nur noch den gewünschten Wert N in den Zähler und Nenner der Formel einzusetzen, um Γ_2^D ausrechnen zu können. Wählt man $N_1 = N_2$, so wird $\Gamma_2^D = \Gamma_1^D$, und bei $N = N_1 = N_2$ erhält man $\Gamma_2^D = \frac{0}{0}$, also einen unbestimmten Wert. Für diese beiden Fälle gilt also die Formel 3 ebenso wie die Formel 1 nicht. Infolgedessen werden die aus ihr

folgenden Werte auch dann ungenau, wenn die Zahlen N_1 und N_2 oder N , N_1 und N_2 nahezu gleich sind. Die numerischen Rechnungen haben ergeben, daß die Ergebnisse der beiden Formeln auf mindestens 1% genau werden, falls N_1 und N_2 voneinander um wenigstens 5%, N von N_1 und N_2 um wenigstens 20% abweichen.

Für die Werte $N = +2$ und $= -2$ sind aus Formel 3 einige Kombinationsplatten, sowie die entsprechenden Kombinationskeile berechnet worden. Das hier sich ergebende Zahlenmaterial enthält Tabelle 2. Wie vorher ist die Dicke d_1 gleich 1 gesetzt worden; Γ_1^D ist also gleich der Stärke der Doppelbrechung des Kristalles 1. Die für die drei Kristallpaare, welche aus gut homogen zu bekommenden Kristallen bestehen, erhaltenen Dicken d_2 wie auch die beiden Winkel α_1 und α_2 der zu den Kombinationskeilen gehörenden Einzelkeile stellen, wie aus Tabelle 2 hervorgeht, durchaus realisierbare Größen dar.

Tabelle 2.

Kombinationsplatten und -Keile in Subtraktionsstellung mit der relativen Dispersion der Doppelbrechung $+2$ und -2 ; Lichtfortpflanzung \perp optische Achse.

N	N_1	Γ_1^D mm	d_1 mm	α_1	N_2	Γ_2^D mm	d_2	α_2	l mm
a) $+2$	33,67	0,009410	1	$5^\circ 42' 31''$	23,68	0,009359	0,0544	$0^\circ 48' 43''$	40
— 2						0,008900	0,0548	$0^\circ 47' 47''$	40
b) $+2$	23,68	0,17197	1	$2^\circ 54' 45''$	13,4	0,18507	0,7365	$2^\circ 6' 32''$	20
— 2						0,16265	0,6457	$4^\circ 50' 57''$	20
c) $+2$	33,67	0,009410	1	$6^\circ 25' 7''$	4,6	0,01516	1,4863	$9^\circ 29' 33''$	8,889
— 2						0,00673	0,6594	$4^\circ 44' 34''$	8,889

a) Quarz (1) und Kalkspat (2).

b) Kalkspat (1) und Natriumnitrat (2).

c) Quarz (1) und Kalziumdithionat (2).

Wenn die Länge der beiden Keile in Richtung senkrecht zur gewünschten Lichtfortpflanzung gleich l gesetzt wird, so berechnet sich jeder der beiden Winkel aus der Beziehung $\operatorname{tg} \alpha = \frac{d}{l}$. Voraussetzung ist hierbei, daß die beiden Keile mit ihren Schneiden und mit den dicken Enden, in der Entfernung l von der Schneide, übereinanderliegen. Nur unter dieser Bedingung bleibt das Dickenverhältnis $d_1 : d_2$ an allen Stellen des Kombinationskeiles und demnach auch das resultierende N für alle Stellen des Präparates konstant. Zwei in der vorigen Art übereinander angeordnete Keile zeigen also im allgemeinen eine einzige, einem bestimmten Werte N entsprechende Interferenzfarbenfolge. Ausgenommen

hiervon ist nur eine solche Kombination, in welcher die Gangunterschiede der beiden Komponenten an allen Stellen entgegengesetzt gleich sind.

Verschiebt man den zweiten Keil in Richtung der beiden einander parallelen großen Kathetenflächen um die Strecke s , so ändert sich das Dickenverhältnis $d_1 : d_2$ am dicken Ende des ersten Keiles auf den Betrag

$\frac{l \operatorname{tg} \alpha_1}{(l-s) \operatorname{tg} \alpha_2}$. Dieses Verhältnis bleibt aber in dem Bereich, in dem sich

beide Keile noch überdecken, nicht konstant. Bezeichnet man nämlich mit x die Entfernung einer in diesem Bereich liegenden Stelle von der Schneide des Keiles 1, so ergibt sich das Dickenverhältnis an dieser

Stelle zu $\frac{x \operatorname{tg} \alpha_1}{(x-s) \operatorname{tg} \alpha_2}$. Dieser Quotient ist konstant, wenn $\frac{x}{x-s}$ konstant,

bei veränderlichem x also $s = 0$ wird. Als annähernd konstant kann der Quotient angesehen werden, wenn s verhältnismäßig klein ist, die beiden Keile demnach nur wenig gegeneinander verschoben werden. Für die Kombination c) — 2 aus Tabelle 2 ist in Tabelle 3 ein Zahlenbeispiel ausgerechnet.

Tabelle 3.

Kombinationskeil von Quarz (1) und Calciumdithionat (2) in Subtraktionsstellung mit Verschiebung der Schneide von 2 im Sinne ansteigender Dicke gegenüber der Schneide von 1 um die Strecke $s = 4$ mm; Lichtfortpflanzung \perp optische Achse.

$$\alpha_1 = 6^\circ 25' \quad \alpha_2 = 4^\circ 44' \quad N_1 = 33,67 \quad N_2 = 4,6.$$

x in mm	d_1 mm	Γ_1^D mm	d_2 mm	Γ_2^D mm	N
8,889	4,0000	0,0094400	0,5853	0,0059697	— 3,06
7,889	0,8875	0,0080854	0,5444	0,0052130	— 3,22
4,889	0,5500	0,0050406	0,2885	0,0029429	— 4,22
1,889	0,2425	0,0019360	0,06595	0,0006742	— 14,25

Man erkennt hieraus, daß die Änderung von N in der Nähe des dicken Endes von Keil 1 geringfügig ist, und daß auch etwa in der Mitte diese Änderung noch nicht so stark wird, daß die Änderung im Charakter der Interferenzfarben auffällig erscheint. Von der Mitte nach dem dünnen Ende der Keile zu wächst das N aber ziemlich stark nach der negativen Seite an, so daß gegen dieses dünne Ende die Änderung im Charakter der Interferenzfarben schon merklich wird.

Zwischen dem Wert $N = -2$ des unverschobenen Kombinationskeiles Quarz + Calciumdithionat und dem $N = -3,06$ des Kombinationskeiles gleicher Zusammensetzung, aber mit um 4 mm (nach Tabelle 3) gegen-

einander verschobenen Komponenten liegt der a. a. O.¹⁾ ausgerechnete Grenzwert $N = -2,13$ für strenge Leukocyklitfarben. Es ist also möglich, mit dem Kombinationspräparat durch Verschieben der Komponenten um etwa 1 mm den Übergang von den Andreasberger Farben durch die Leukocyklitfarben zu den Brucitfarben zu demonstrieren wie dies aus folgendem Schema deutlich wird.

N

- 10 bis — 3 Brucitfarben, Reihenfolge: Blau, Grün, Gelb, Rot.
- 3 bis — 1,86 Leukocyklitfarben, Reihenfolge: zunächst wie Brucit-,
dann von $N = -2,13$ ab wie Andreasberger
Farben.
- 1,86 bis — 1,40 Andreasberger Farben, Reihenfolge: Rot, Gelb,
Grün, Blau.

Inmitten der Leukocyklitfarben tritt also als besonders charakteristisches Merkmal eine Umkehr der Reihenfolge der einzelnen Farben innerhalb einer Ordnung bzw. beim Übergang von einer Ordnung zur nächsten ein. Der vom Verfasser nach den Daten der Tabelle 2 bzw. 3 mit Hilfe des Wülfingschen Schleifdreifußes hergestellte Kombinationskeil zeigt beim Verschieben seiner Komponenten um den genannten Betrag die Umkehr der Farben in ihrer Reihenfolge sehr schön. Die bei Zusammenfallen der Schneiden sich zeigende Reihenfolge der Leukocyklitfarben Bräunlich, Bläulich wechselt beim Verschieben des Calciumdithionatkeiles in Richtung des dicken Endes ziemlich schnell in die umgekehrte Bläulich, Bräunlich hinüber. Die Abweichung der N am dünnen Keilende beeinflußt den Gesamteindruck der Farbenfolgen nur wenig, so daß auch der Übergang von Brucit- zu Leukocyklitfarben und weiter zu Andreasberger Farben bei der entsprechenden Keilverschiebung recht gut zu beobachten ist.

So anschaulich die Veränderung der Interferenzfarbenfolgen durch Verschieben der beiden Keilkomponenten auch ist, so empfiehlt es sich wegen der auftretenden Inkonstanz der N -Werte doch, zur Darstellung möglichst reiner Interferenzfarbenfolgen eine Auswahl verschiedener Keilkombinationen mit zusammenfallender Schneide von passenden Substanzen auszusuchen. Die Werte für die Dicken d_1 und d_2 sowie für α_1 und α_2 für eine Auswahl von Keilen der Kombination Quarz + Calciumdithionat sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Zur experimentellen Prüfung wurden die vier mit einem * versehenen Kombinationen geschliffen. Die Interferenzfarben, welche diese im parallelen polarisierten Licht zwischen ge-

4) A. Ehringhaus, N. Jb. Min. Beil.-Bd. 48, 580. 1920.

kreuzten Nicols zeigen, entsprechen ganz denjenigen Farbenfolgen, die vom Verfasser früher an einfachen Keilpräparaten mit entsprechenden Werten N beobachtet wurden¹⁾.

Tabelle 4.

Kombinationskeile aus Quarz und Calciumdithionat, in Subtraktionsstellung, mit einer Auswahl von N -Werten.

N	Quarz		Calciumdithionat		l mm
	d_1 mm	α_1	d_2 mm	α_2	
* — 7	4	$6^\circ 25'$	0,5012	$3^\circ 44'$	8,889
— 3			0,5888	3 47	
— 2,13			0,6492	4 11	
* — 2			0,6595	4 15	
— 1,86			0,6711	4 19	
* + 0,26			0,9395	6 2	
0,51			0,9894	6 21	
+ 0,69			1,0294	6 36	
* + 2			1,4866	9 30	

Die im vorigen entwickelten Formeln machen es möglich, Gangunterschiedsplatten oder andere Präparate, wie sie in Gestalt des $\frac{\lambda}{4}$ -Glimmerblättchens, der Laurentschen Quarzplatte u. a. für optische Untersuchungen vielfach Verwendung finden, als Kombinationsplatten herzustellen, die außer dem gewünschten Gangunterschied noch eine verlangte relative Dispersion der Doppelbrechung aufweisen²⁾. Als Beispiel für einen solchen Fall sei die Laurentsche Quarzplatte behandelt. Diese hat bekanntlich einen Gangunterschied von $(2m + 1)\frac{\lambda}{2}$ für die Wellenlänge $\lambda = 589,3 \mu\mu$ des Natriumlichtes, wenn m eine ganze positive Zahl bedeutet. Sie wird als Halbschattenvorrichtung in Polarisationsapparaten zur Bestimmung der Drehung optisch-aktiver Stoffe benutzt, und hat hierbei den Vorteil, eine Veränderung des Halbschattenwinkels und damit eine Anpassung der Empfindlichkeit des Polarimeters zu ermöglichen. Ein Nachteil der Laurentplatte ist der, daß der Gangunterschied natürlich nur für eine bestimmte Wellenlänge genau richtig ist. Vergleiche die in Tabelle 5 angegebenen Gangunterschiede einer Laurentquarzplatte mit $m = 20$ für die Spektrallinien B, C, D, E, F

¹⁾ A. Ehringhaus, N. Jb. Min. Beil.-Bd. 41, 399—400, 407. 1916.

²⁾ D.R.P. angemeldet.

Tabelle 5.

Gangunterschiede einer Laurentquarzplatte für die Wellenlängen von sechs Fraunhoferschen Linien.

$$m = 20. \quad d = 1,3584 \text{ mm.}$$

Wellenlänge:	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
Gangunterschied mm:	0,0122069	0,0122503	0,0123753	0,0125132
Wellenlänge:	<i>F</i>	<i>G</i>		
Gangunterschied mm:	0,0126171	0,0128100		

und *G*. Hieraus geht hervor, daß die Gangunterschiede mit abnehmender Wellenlänge um etwa 6 Einheiten der vierten Dezimale wachsen. In dem Bereich zwischen der *C*- und *F*-Linie beträgt die Änderung etwa 3%, in dem Bereich zwischen der *B*- und *G*-Linie etwa 5% des jeweiligen kleinsten Wertes. Wie Lippich¹⁾ nachgewiesen hat, folgt allein aus diesem Umstande, daß selbst bei Beleuchtung mit gereinigtem Natriumlicht (Filter aus Kaliumbichromat- und Kupferchloridlösung nach Landolt) mit Hilfe des Laurentschen Halbschattenapparates Drehungswinkel auf höchstens 0,2% richtig erhalten werden können. Bei einer Drehung von 400° würde also schon ein Fehler von 0,2° entstehen²⁾. Wesentlich größer wird dieser Fehler, wenn weniger homogene Lichtquellen mit dem Schwerpunkt des Natriumlichtes verwendet werden. So ergaben sich z. B. bei Gebrauch einer elektrischen Lampe (Osram-Nitra-Projektionslampe) in Verbindung mit einem vorgeschalteten doppelten Gelatine-Gelbfilter, das vor etwa fünf Jahren für die Verwendung bei Zucker- und Eiweißbestimmungen im Harn mit dem Laurent- bzw. Mitscherlich-Polarimeter vom Verfasser angegeben wurde³⁾, folgende mit dem Drehungswinkel ansteigende mittleren Fehler:

Drehungswinkel:	40°	44°	20°
Mittlerer Fehler:	0,04°	0,4°	0,2°.

Der Halbschattenwinkel betrug dabei 7,5°.

Der auf dem Konstruktionsprinzip beruhende Nachteil der Laurentplatte läßt sich nun vermeiden, wenn man sie durch eine Kombinationsplatte ersetzt, deren Gangunterschied von der Wellenlänge unabhängig ist.

1) Lippich, Zur Theorie der Halbschattenpolarimeter, Ber. Wien. Akad. II, 99, 695. 1890. — Derselbe, Über die Vergleichbarkeit polarimetrischer Messungen. Z. Instr. 12, 333. 1892. 2) H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen usw. S. 344, II. Auflage, Braunschweig 1898. 3) Druckschrift der Firma R. Winkel, G.m.b.H., Göttingen, Nr. 262, Ausgabe April 1930, S. 42—43.

Bezeichnen wir mit Γ_1^D und Γ_2^D die Gangunterschiede der beiden die Kombinationsplatte zusammensetzenden Einzelplatten, so lautet die der Laurentplatte entsprechende Bedingung

$$\Gamma_2^D - \Gamma_1^D = (2m + 1) \frac{\lambda_D}{2},$$

oder

$$\Gamma_1^D = \Gamma_2^D - (2m + 1) \frac{\lambda_D}{2}.$$

Nach Formel 2 lautet die Bedingung dafür, daß die resultierenden Gangunterschiede der Kombinationsplatte für alle Wellenlängen zwischen der C - und F -Linie und nach beiden Seiten noch etwas über dieses Intervall hinaus gleich werden

$$\Gamma_1^D = \Gamma_2^D \frac{N_1}{N_2}.$$

Der resultierende N -Wert wird also ∞ . Aus den beiden letzten Gleichungen folgt

$$\Gamma_2^D = \frac{(2m + 1) \frac{\lambda_D}{2}}{1 - \frac{N_1}{N_2}}. \quad (4)$$

Aus dieser Formel und aus der vorigen lassen sich die beiden erforderlichen Gangunterschiede und damit auch die Dicken der Einzelplatten zu einer Kombinationsplatte mit $N = \infty$ berechnen.

Für eine Kombinationsplatte aus Kalkspat und Quarz ist in Tabelle 6 ein Zahlenbeispiel gegeben.

Tabelle 6.

Kombinationsplatte aus Kalkspat (1) und Quarz (2), || zur opt. Achse, in Subtraktionsstellung, mit $N = \infty$.

	N	$(s-\omega)_D$	d	Γ_B	Γ_C	Γ_D
1.	23,68	0,17197	0,16654	0,0281494	0,0282793	0,0286356
2.	33,67	0,009110	4,46944	0,0401624	0,0403054	0,0407163
$\Gamma_2^\lambda - \Gamma_1^\lambda =$				0,0120427	0,0120258	0,0120807
		Γ_E	Γ_F	Γ_G		
1.		0,0290786	0,0294882	0,0302292		
2.		0,0411700	0,0415119	0,0421465		
		0,0120914	0,0120237	0,0119173		
		$m = 20$	$N = 5753.$			

Diese Zahlen zeigen, daß N in der Tat sehr groß wird. Innerhalb des Bereiches der C - bis F -Linie bleibt die Differenz der Gangunterschiede $\Gamma_2^\lambda - \Gamma_1^\lambda$ beider Platten mit einer Genauigkeit von etwa 0,5%, innerhalb des größeren Bereiches von B - bis G -Linie immer noch mit einer Genauigkeit von rund 0,9% konstant. Es ist danach also möglich, die an und für sich nicht sehr große Schwankung in den Gangunterschieden der Laurentschen Quarzplatte auf etwa den fünften bis sechsten Teil herunterzudrücken. Ein weiterer Vorteil der Kombinationsplatte ist die gleichmäßige Verteilung des noch gebliebenen kleinen Abfalles der Gangunterschiede annähernd um die D -Linie, also die hellste Stelle des sichtbaren Spektrums herum. Diese Verteilung ist bei der Laurentplatte durchaus ungleichmäßig, weil die ganze Änderung des Gangunterschiedes bei ihr nur einsinnig verläuft. Bei Verwendung einer Kombinationsplatte an Stelle der Laurentschen Halbschattenplatte ist demnach nicht nur im filtrierte Natriumlicht, sondern auch im annähernd monochromatischen, durch Strahlenfilter aus einer weißen Lichtquelle ausgesondertem gelben Licht eine merklich höhere Messgenauigkeit zu erwarten. Die Versuche über die praktische Wirkung der Kombinationsplatte aus Kalkspat und Quarz sind noch im Gange. Hierüber sowie über andere Platten hoffe ich später berichten zu können.

II. Relative Dispersion der Doppelbrechung bei Mischung zweier Kristallsubstanzen.

Wie schon H. Ambronn¹⁾ gezeigt hat, lassen sich durch Mischung von zwei Kristallsubstanzen in Lösungen und Auskristallisierung von Mischkristallen mit verschiedenem Prozentgehalt der beiden Anteile aus den Lösungen Präparate mit sehr verschiedener Dispersion der Doppelbrechung erhalten. Es handelte sich hierbei um Mischkristalle aus Strontium- und Bleidithionat, aus welchen zur Beobachtung der Interferenzfarbenfolgen Keilpräparate hergestellt worden waren.

Unter der Voraussetzung, daß die beiden Komponenten im Mischkristall sich so verhalten, als ob eine algebraische Addition der Gangunterschiede der einzelnen getrennt übereinander angeordneten Komponenten einträte, läßt sich für die relative Dispersion der Doppelbrechung einer Mischkristallplatte eine relativ einfache Beziehung zu den relativen Dispersionen der Doppelbrechung ihrer Komponenten aufstellen. In 400 g Kristall seien c g Kristallsubstanz 1. Dann sind von der Kristallsubstanz 2 vorhanden $400 - c$ g. Eine Mischkristallplatte von dem Gesamtvolumen V und der Gesamtdicke D kann man sich zerlegt

1) H. Ambronn, Z. Krist. 52, 48. 1913.

denken in je eine Platte aus der Substanz 1 mit dem Volumen v_1 und der Dicke d_1 und aus der Substanz 2 mit dem Volumen v_2 und der Dicke d_2 . Beide Komponentenplatten liegen parallel zu den zwei Begrenzungsflächen der Hauptplatte und haben in Richtung senkrecht zur Lichtfortpflanzung, welche senkrecht zu den Endflächen stattfindet, gleichen Querschnitt. Seien noch s_1 und s_2 die spezifischen Gewichte der Komponenten, so gilt:

$$d_1 : d_2 = \frac{c}{s_1} : \frac{100 - c}{s_2}.$$

Für die drei Gangunterschiede Γ_C , Γ_D , und Γ_F der Mischkristallplatte erhalten wir dann:

$$d_2 \frac{c \cdot s_2}{(100 - c) s_1} \Delta C_1 \mp d_2 \Delta C_2 = \Gamma_C,$$

$$d_2 \frac{c \cdot s_2}{(100 - c) s_1} \Delta D_1 \mp d_2 \Delta D_2 = \Gamma_D,$$

$$d_2 \frac{c \cdot s_2}{(100 - c) s_1} \Delta F_1 \mp d_2 \Delta F_2 = \Gamma_F.$$

Hieraus folgt:

$$N = \frac{\Delta D}{\Delta F - \Delta C} = \frac{c \cdot s_2 \Delta D_1 \mp (100 - c) s_1 \Delta D_2}{c \cdot s_2 \Delta F_1 \mp (100 - c) s_1 \Delta F_2 - c \cdot s_2 \Delta C_1 \pm (100 - c) s_1 \Delta C_2}.$$

Division von Zähler und Nenner auf der rechten Seite durch $c \cdot (100 - c) \cdot s_1 s_2 \Delta D_1 \Delta D_2$ ergibt:

$$\frac{\frac{1}{(100 - c) s_1 \Delta D_2} \mp \frac{1}{c \cdot s_2 \Delta D_1}}{\frac{\Delta F_1 - \Delta C_1}{(100 - c) s_1 \Delta D_1 \Delta D_2} \mp \frac{\Delta F_2 - \Delta C_2}{c \cdot s_2 \Delta D_1 \Delta D_2}} = \frac{\frac{1}{N_1 (100 - c) s_1 \Delta D_2} \mp \frac{1}{N_2 c \cdot s_2 \Delta D_1}}{\frac{N_1 N_2 (c \cdot s_2 \Delta D_1 \mp (100 - c) s_1 \Delta D_2)}{N_1 c \cdot s_2 \Delta D_1 \mp N_2 (100 - c) s_1 \Delta D_2}} = N. \quad (5)$$

Eine experimentelle Prüfung dieser Formel konnte ich bisher wegen der umständlichen Herstellung der erforderlichen Präparate noch nicht vornehmen.

III. Relative Dispersion der Rotationsdoppelbrechung bei Kombination und Mischung optisch aktiver Kristalle.

Legt man als Definition für die reziproke relative Dispersion der Rotationsdoppelbrechung den Ausdruck $R = \frac{\varrho_D \cdot \lambda_D}{\varrho_F \lambda_F - \varrho_C \lambda_C}$ zugrunde¹⁾, wo die ϱ die spezifischen Drehungsvermögen für die C-, D- und F-Linie und die λ die entsprechenden Wellenlängen sind, so läßt sich nach der

1) A. Ehrlinghaus, Z. Krist. **71**, 484. 1929.

gleichen Methode wie unter 1) folgende Formel für die relative Rotationsdoppelbrechung einer Kombinationsplatte aus zwei optisch aktiven Kristallplatten 1 und 2 ableiten:

$$R = \frac{R_1 \cdot R_2 (d_1 \varrho_1^D \mp d_2 \varrho_2^D)}{R_2 \cdot d_1 \cdot \varrho_1^D \mp R_1 \cdot d_2 \cdot \varrho_2^D}. \quad (6)$$

Die Bezeichnungen hierin sind nach dem Vorhergehenden ohne weiteres verständlich. Als Bedingung für $R = \infty$ erhält man

$$R_2 \cdot d_1 \cdot \varrho_1^D \mp R_1 \cdot d_2 \cdot \varrho_2^D = 0.$$

Hieraus

$$d_2 = \pm \frac{R_2}{R_1} d_1 \frac{\varrho_1^D}{\varrho_2^D}. \quad (7)$$

Der Ausdruck zur Ausrechnung des Gangunterschiedes $d_2 \varrho_2^D$ für ein gewünschtes R bei gegebenem R_1 , R_2 und $d_1 \varrho_1^D$ lautet ganz entsprechend wie Formel 3:

$$d_2 \cdot \varrho_2^D = \pm \frac{d_1 \cdot \varrho_1^D \left(\frac{R}{R_1} - 1 \right)}{\frac{R}{R_2} - 1}. \quad (8)$$

Das über die Gültigkeit von Formel 3 und 4 Gesagte gilt im Prinzip auch hier.

In Tabelle 7 sind einige Kombinationsplatten mit $R = \infty$ aufgeführt. Auf die Ausrechnung der Daten für die entsprechenden Kombinationskeile ist verzichtet, da schon bei den Platten sich ungünstige Verhältnisse für die praktische Ausführung ergeben.

Tabelle 7.

Kombinationsplatten, aus je einem rechts- und linksdrehenden Kristall, mit der relativen Dispersion der Rotationsdoppelbrechung $R = \infty$. Lichtfortpflanzung || opt. Achse, soweit nicht regulär.

Kombination	1	R_1	ϱ_1^D	d_1 mm	2	R_2	ϱ_2^D	d_2 mm
a	Quarz	2,84	21,69	4	Natriumchlorat	2,97	3,46	7,2548
b	Quarz	2,84	21,69	4	Natriumbromat	4,58	2,42	5,7527
c	Quarz	2,84	21,69	4	Campher	4,36	0,99	4,0604

Als wirksame Drehung der Kombinationsplatte kommt nur die Differenz der Drehungen der beiden Einzelplatten zur Geltung. Für die *C*-, *D*- und *F*-Linie sind diese folgende:

	Δe_F	Δe_D	Δe_C
a	1,34°	1,22°	0,997°
b	11,10	9,49	8,24
c	30,69	25,64	16,50

Wie hieraus hervorgeht, braucht man zur Erzeugung von Drehungen bis zum Werte von etwa 30° im Natriumlicht von den Substanzen 2, mit Ausnahme des Kampfers, ziemlich bedeutende Plattendicke von etwa 18 und 29 mm.

Tabelle 8.

Kombinationsplatten aus Quarz und Natriumchlorat mit einer Auswahl von *R*-Werten.

<i>R</i>	Quarz		Natriumchlorat		Drehungswerte der Kombination		
	<i>R</i> ₁	<i>d</i> ₁ mm	<i>R</i> ₂	<i>d</i> ₂ mm	Δe_F	Δe_D	Δe_C
8,48 1,58 1,36 0,47	2,81	1	2,97	7,484	2,42°	1,94°	1,57°
				8,088	5,26	— 1,40	3,40
				6,534	2,09	1,04	0,803
				6,845	0,574	0,075	0,033

Tabelle 8 enthält mehrere Kombinationsplatten mit verschiedenen *R*-Werten, die alle aus denselben zwei Kristallen Quarz und Natriumchlorat zusammengesetzt sind. Auch hier zeigt sich, daß zur Erzielung größerer Drehungen, z. B. für das Natriumlicht, also etwa wie vorher angenommen von 30°, ziemlich erhebliche Plattendicken erforderlich sind. Bei Natriumchlorat ergeben sich sogar Dicken bis zur Größenordnung von 20 cm.

Die in den technischen Saccharimetern zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes einer Substanz an Rohrzucker aus der Stärke der Drehung benutzte Quarzkeilkompensation nach Soleil erlaubt es, eine weiße Lichtquelle, z. B. eine elektrische Glühlampe zu verwenden, weil die Rotationsdispersion des Quarzes und des in Wasser gelösten Rohrzuckers nur wenig voneinander abweichen. Wie a. a. O.¹⁾ auseinandergesetzt, können mit der Quarzkeilkompensation nur solche Substanzen im weißen Licht quantitativ genügend genau bestimmt werden, deren *R*-Werte nicht mehr als einige Zehntel von dem *R* des Quarzes 2,81 abweichen.

¹⁾ A. Ehringhaus, Z. Krist. **71**, 498. 1929.

Um eine für andere Substanzen hinreichend genau brauchbare Keilkompensation herzustellen, gibt es nun zwei Wege:

1. Die Herstellung einer Keilkompensation aus einer Substanz, deren R -Wert dem der zu messenden Substanz entweder genau gleich oder doch nur wenig (etwa 10—15 %) von ihm verschieden ist.

2. Die Herstellung einer Keilkompensation aus Kombinationspräparaten, d. h. aus Kombinationskeilen und Kombinationsplatten.

Der erste Weg ist praktisch kaum gangbar, da die meisten zur Verfügung stehenden drehenden Kristalle nicht leicht in genügend großen optisch brauchbaren Exemplaren herzustellen sind, ganz abgesehen davon, daß es in vielen Fällen mit den Mitteln der optischen Schleif- und Poliertechnik nicht gelingt, an sonst vielleicht brauchbaren Kristallen für den Lichtdurchgang in einem Meßapparat geeignete Präzisionsflächen herzustellen. Infolge hygroskopischer oder ungünstiger chemischer Eigenschaften ist ferner mitunter die Haltbarkeit der mit Hilfe irgendeines Trickes hergestellten Präparate auf eine kurze Lebensdauer beschränkt.

Alle diese Schwierigkeiten des ersten Weges werden durch den angegebenen zweiten Weg mit Leichtigkeit vermieden. Man hat es ja hier ganz in der Hand, theoretisch aus zwei, mit der oben angegebenen Beschränkung, beliebigen und praktisch aus einer Auswahl von wenigen geeigneten Kristallen Keilkompensationen mit allen möglichen Werten der relativen Dispersion der Rotationsdoppelbrechung aufzubauen. Hierdurch bietet sich die Möglichkeit, Keilkompensationsapparate auch für andere optisch drehenden Substanzen zu bauen als solche, deren R -Wert in der Nähe desjenigen des Quarzes liegt. Die bequemen Eigenschaften dieser Apparate, nämlich die Möglichkeit der Beleuchtung mit einer weißen Lichtquelle auch bei größeren Meßbereichen und die einfache prozentuale Ablesung an einer linearen Skala, stehen also theoretisch für alle auftretenden Fälle von R -Werten zur Verfügung. Eine praktische Beschränkung auf gewisse Dispersionsbereiche kann nur durch allzu ungünstige Eigenschaften der in Betracht kommenden kleinen Auswahl von Kristallen eintreten. Die für die Praxis erforderlichen Einzelfeststellungen sollen einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Für die Mischung von zwei optisch-aktiven Stoffen gilt unter den in Abschnitt II genannten Bedingungen eine entsprechende Formel, wie Formel 5. Sie ergibt sich aus Formel 6, indem man die Dicken d_1 und d_2 durch die Produkte $c \cdot s_2$ und $(100 - c) \cdot s_1$ aus den Konzentrationszahlen und dem spezifischen Gewicht der beiden Lösungsgeossen ersetzt. Man erhält dadurch:

$$R = \frac{R_1 R_2 [c s_2 \varrho_1^D \mp (100 - c) s_1 \varrho_2^D]}{R_2 \cdot c s_2 \varrho_1^D \mp R_1 \cdot (100 - c) s_1 \varrho_2^D}. \quad (9)$$

Eine Prüfung dieser Formel ist in Vorbereitung.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Formeln 6 und 9 mit großer Wahrscheinlichkeit auch für magnetisch-optisch-aktive Substanzen gültig sind.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich durch Kombination von doppelbrechenden Kristallplatten in Additions- oder Subtraktionsstellung Präparate herstellen lassen, deren relative Dispersionen der Doppelbrechung N sich gesetzmäßig mit dem Verhältnis der Dicken bzw. der Gangunterschiede der kombinierten Kristallplatten ändern. Zur Ausrechnung des resultierenden N bei Kombination von zwei Kristallplatten wird eine Formel abgeleitet. Mit dieser werden eine Reihe von Beispielen ausgerechnet. Diese lassen erkennen, daß schon aus zwei verschiedenen Kristallen mit ungleichem N sich sowohl Kombinationsplatten als auch Kombinationskeile mit sehr verschiedenen N -Werten herstellen lassen. Die Kombinationspräparate gestatten eine günstige Auswahl des Kristallmaterials nach guten schleiftechnischen und optischen Eigenschaften, da man zur Herstellung eines Präparates mit einem bestimmten N nicht mehr auf die geringe Anzahl von Kristallen angewiesen ist, welche dieses N haben, und die sich überdies in vielen Fällen außerdem noch als unbrauchbar für schleiftechnische Bearbeitung erweisen. Ein Teil der angegebenen Kombinationskeilpräparate eignet sich gut zur Demonstration von Interferenzfarbenfolgen mit bestimmten N -Werten. Bei Verschiebung der Einzelkeile eines Präparates gegeneinander läßt sich innerhalb gewisser Grenzen auch der Übergang verschiedener Farbenfolgen ineinander demonstrieren.

Den Kombinationspräparaten kann man außer einem gewünschten N eine zweite gewünschte Eigenschaft, z. B. einen bestimmten Gangunterschied für eine Wellenlänge, geben. So wird gezeigt, daß man aus Kalkspat und Quarz eine Kombinationsplatte mit $N = \infty$ anfertigen kann, welche gleichzeitig die Bedingung für die bekannte Laurentsche Halbschattenplatte aus Quarz erfüllt, nämlich für Natriumlicht einen Gangunterschied von einem ungeraden Vielfachen einer halben Wellenlänge zu besitzen. Der Nachteil der Laurentplatte, daß ihr Gangunterschied sich innerhalb des sichtbaren Spektrums um etwa 5% ändert, ist bei der genannten Kombinationsplatte auf weniger als 1% vermindert.

Zur Berechnung des N bei Mischung von zwei Kristallen in Lösung wird ebenfalls eine Formel angegeben.

Die für doppelbrechende Kristalle erhaltenen Formeln und Ergebnisse lassen sich in entsprechender Weise auf natürlich- und magnetisch-

drehende Substanzen übertragen. Ausführlich behandelt sind hiervon die natürlich-drehenden Kristalle. Die hierbei resultierenden Kombinationsplatten und Keile können zum Aufbau von Keilkompensationen mit beliebigen Werten für die relative Dispersion der Rotationsdoppelbrechung R dienen. Hierdurch ist es möglich, die Vorteile der für die Zuckerbestimmung dienenden Polarisationsapparate mit Quarzkeilkompensation auch auf die quantitative Bestimmung von anderen drehenden Substanzen zu übertragen, welche einen von dem des Quarzes wesentlich abweichenden R -Wert haben.

Göttingen im Juli 1930.

Literatur.

Die Unterlagen für das Zahlenmaterial der Tabellen sind folgenden Arbeiten des Verfassers entnommen. Die Ursprungsliteratur ist in diesen angegeben.

A. Ehringhaus, N. Jb. Min. Beil.-Bd. **41**, 342—449. 1916; **48**, 557—618. 1920.
— Z. Krist. **71**, 183—204. 1929.

Eingegangen am 16. Juli 1930.

13. X-ray Diffraction and the Structure of Vitreous Solids — I.

By

J. T. Randall, H. P. Rooksby and B. S. Cooper.

(Communication from the Staff of the Research Laboratories of the General Electric Company Limited, Wembley.)

(With 8 Figures and 2 Plates.)

Introduction.

Whilst we know a good deal about the crystalline state through the advance of X-ray analysis our knowledge of the "vitreous" (with which we may group the "amorphous") and liquid states of matter is far less complete. It is almost common practice to refer to glass as a "super-cooled liquid". As Jeffries¹⁾ says in an excellent discussion of the present position, this is a dangerous half truth. For, whilst glass represents the substance obtained by rapidly cooling the viscous liquid through the temperature range of the maximum velocity of crystallisation, it has many properties of the normal solid; its viscosity is, to all intents and purposes, infinite, it possesses rigidity.

When crystalline substances are heated the energy of vibration of the atoms in the lattice increases and with it the amplitude. If the temperature be further increased the energy of vibration becomes greater than the restoring forces; atoms break free and the lattice is destroyed. It does not follow that the atoms remain permanently free in the liquid state. Polymerisation may occur and the groups of atoms or molecules may at any given instant be striving after the regular arrangement which obtains for crystals. Similarly when the liquid is suddenly cooled to form a glass there must be some tendency for the atoms to group themselves together so that the potential energy tends to a minimum. This naturally leads to the question Do the "units" of a glass or amorphous substance consists of exceedingly small crystals? If so it ought to be possible to detect them by means of X-ray diffraction. In a recent note to Nature²⁾ we have been able to show that many glasses do consist

1) H. Jeffries, Pr. Cambridge Phil. Soc. **24**, 49. 4927/28.

2) J. T. Randall, H. P. Rooksby and B. S. Cooper, Nature **125**, 458. 1930.

of very small crystals (10^{-6} — 10^{-7} cms.). The failure of previous workers¹⁾ in this direction has probably been due to a confusion of terms. The width of a diffraction line or band²⁾ is, roughly, inversely proportional to the size of the crystal. Bands have usually been regarded as due to "amorphous" material, not crystallites. The aim of the present paper is, therefore, to show that glasses may be regarded as a particular case of the crystalline state. "Amorphous" substances also fall into the same category.

Of previous workers, mentioned in reference²⁾ Debye and Scherrer, Seljakow, Strutinski and Krasnikow, Parmelee, Clark and Badger, Clark and Amberg, obtained broad diffraction bands similar to those obtained with liquids and Wyckoff obtained more complicated results consisting of lines, bands or lines superimposed on bands. Wyckoff inclined, however, to the opinion that the lines were due to devitrification products. This is in agreement with the conclusions of the other workers and ourselves.

Experimental.

The X-ray examination of the glasses has been carried out with the normal type of Debye-Scherrer apparatus. Photographs have been taken with both cylindrical and plate cameras. The latter, giving rise to the usual rings, are more useful for visual comparisons. $Cu-K\alpha$ radiation has been used and in certain cases the photographs were repeated with $Mo-K\alpha$. The glasses examined are, vitreous silica, wollastonite, sodium diborate, potassium borate, selenium, potash and soda feldspars, boric oxide, series of the more usual soda-lime-silica and borosilicate glasses, and glucose and sucrose glasses. In this paper detailed results are given on vitreous silica, wollastonite and sodium diborate. The X-rays were transmitted through either thin slips of glass or the powdered material. No difference was detected between the results of these two methods: the crystals in the glass are already so small that the usual short period of grinding in an agate mortar does not break them down further.

The method used in measuring up the film is as follows. The developed films were passed through a Moll Microphotometer which gives the peaks or bands on the films in terms of galvanometer deflections due to thermo-electric current in the couple on which the transmitted

1) Debye and Scherrer, *Nachr. Götting. Ges.* **1916**, 46. — Wyckoff and Morey, *J. Soc. Glass Tech.* **9**, 265. 1925. — Seljakow, Strutinski and Krasnikow, *Z. Physik.* **33**, 53. 1925. — Parmelee, Clark and Badger, *J. Soc. Glass Tech.* **13**, 285. 1929. — Clark and Amberg, *J. Soc. Glass Tech.* **13**, 290. 1929.

2) P. Scherrer, *Nachr. Götting. Ges.* **1918**, 98.

light falls. A curve connecting photographic density with deflection was obtained by observing the deflection produced when 1, 2, 3 . . . slips of equally exposed and developed strips of film were interposed in the path of the light. In order to connect the photographic density of the films with X-ray intensity.

Havighurst's¹⁾ values for rock salt have been used since these were more directly comparable with our results than those of Bragg, James and Bosanquet²⁾. Havighurst's values were obtained by "reflecting" from a briquet of powdered material. The intensity of reflection obtained in this way is given by

$$\frac{P_s}{P} = j l \frac{N^2 F^2 \lambda^3}{64 \pi r \mu} \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (1)$$

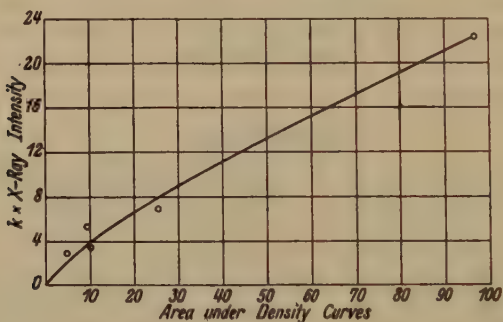


Fig. 4.

P is the power in the primary beam. P_s is equal to the power in scattered beam reflected into an ionisation chamber distant r from the specimen and having a slit height l . N is the number of molecules per ccm. and F the scattering power of the molecule, includes the Debye temperature factor. j is the number of cooperating planes in a given form. For a given material and apparatus we may write (1) as

$$I \sim j \cdot A^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (2)$$

This formula will also hold for the Debye method of "transmitting" the radiation when the right hand side is multiplied by the product of the absorption coefficient of the powder and a geometrical factor depending on the apparatus. The values of

$$j \cdot A^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

1) R. J. Havighurst, Phys. Rev. **28**, 882. 1926.

2) Bragg, James, Bosanquet, Phil. Mag. **41**, 325. 1921.

were then calculated from Havighurst's values of A for different spectra and plotted against the areas under the corresponding density peaks. The result is shown in Fig. 4. For all but very low values of intensity it is seen that photographic density is proportional to X-ray intensity. We have in the following pages assumed this to be true and it is unlikely that errors greater than a few percent have been introduced. This assumption simplifies the procedure since areas under density curves can be taken as an adequate representation of relative X-ray intensity. In the present paper the intensity scale for each substance is different since the absorption coefficient μ has not been introduced.

The vitreous silica used in these experiments was obtained from the Thermal Syndicate; most of the other glasses were obtained by melting the requisite substances in Morgan pots or porcelain dishes. Glasses containing Na_2O or SiO_2 were usually allowed to cool normally, whilst substances more difficult to vitrify e. g. glucose, were cooled rapidly by pouring into liquid air. Glasses which were unstable in the powdered form remained stable for long periods when in the form of thin slips (e. g. boric oxide).

The Width of Diffraction Lines and Particle Size.

Scherrer¹⁾ has shown that the breadth B of a diffraction line at half intensity is connected with the size of the particles according to the formula

$$B_{\frac{1}{2}} = \frac{2 \sqrt{\frac{\log_e 2}{\pi}}}{(md) \cos \theta} + b, \quad (3)$$

where λ is the wave length of X-rays, θ , the glancing angle, b the minimum breadth of the line, and (md) the size of the particle which is assumed cubical in shape and to belong to the cubic system: d is the length of the side of the unit cube.

Laue²⁾ has obtained an expression for B for particles belonging to any of the crystal systems. The particles are parallelopipeds with their sides (unequal) parallel to the crystallographic axes. The general expression reduces approximately to (3) for cubic crystals.

In order to obtain the shape of a diffraction line we must know the width at various fractions of the total intensity. The essentials necessary for the determination of the shape are contained in the paper by W. L. Bragg, R. W. James, and C. H. Bosanquet³⁾. Let us con-

1) See p. 497. 2) M. Laue, Z. Krist. 68, 445. 1926. 3) Bragg, James, Bosanquet, loc. cit.

sider a slip of crystal with p planes distance d apart. The reflection will be a maximum when $2d \sin \theta = m\lambda$ and the path difference between rays incident at glancing angles θ , $\theta + \varepsilon$ will be $2d \cdot \varepsilon \cdot \cos \theta$. The angular width of the diffraction line at an intensity corresponding to a glancing angle $\theta + \varepsilon$ will be 4ε . Now the amplitude A' of a reflected wave can be expressed as

$$A' \sim \frac{\sin(\frac{1}{2} \text{ phase diffce})}{\frac{1}{2} \text{ phase diffce}} \quad (4)$$

$$\text{i.e.} \quad A' \sim \frac{\sin\left(p \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot \frac{2d \cos \theta}{\lambda}\right)}{p \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot \frac{2d \cos \theta}{\lambda}} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{or} \quad A' &\sim \frac{\sin \Phi}{\Phi} \\ &\sim 1 - \frac{\Phi^2}{6} + \frac{\Phi^4}{120} - \frac{\Phi^6}{7!} + \dots \end{aligned}$$

By placing $\frac{\sin \Phi}{\Phi} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ we may obtain the value of Φ at half intensity; similarly the value at $\frac{1}{3}$ intensity is given by $\frac{\sin \Phi}{\Phi} = \frac{1}{\sqrt{3}}$. The following table given approximate values of the constant required to determine B between points at which the intensity has fallen to various fractions of its maximum value. For a cubic crystal we may express

$$B_f = \frac{k\lambda}{(md) \cos \theta} \quad (6)$$

if we neglect the minimum breadth b of equation (3) for purposes of simplicity.

Table I.

Fraction of Total Intensity	$k \left(= \frac{2\Phi}{\pi} \right)$
0.75	0.57 ₄
0.5	0.89
0.33	1.10
0.20	1.30 ₅

These values of k enable one to determine roughly the shape of a given line for different values of (md) . The value of Scherrer's constant $2 \sqrt{\frac{\log_e 2}{\pi}}$ in (3) is 0.92. It is interesting to note that the half intensity value of 0.89 just obtained by a much more simple method, agrees so closely with Scherrer's value.

Experimental Results.

1. Vitreous Silica.

Using $Cu-K\alpha$ radiation we have obtained a single intense band at 4.33 \AA . Kyropoulos¹⁾ also obtained a band but gives no measurement of the spacing. Parmelee, Clark and co-workers²⁾ using radiation from a molybdenum target obtained two bands, a strong one at 7.4 \AA and a weak one at 2.5 \AA . In view of the discrepancy between this work and ours we have repeated the measurements using $Mo-K\alpha$ radiation. The band at 4.33 \AA was again obtained together with a very broad and

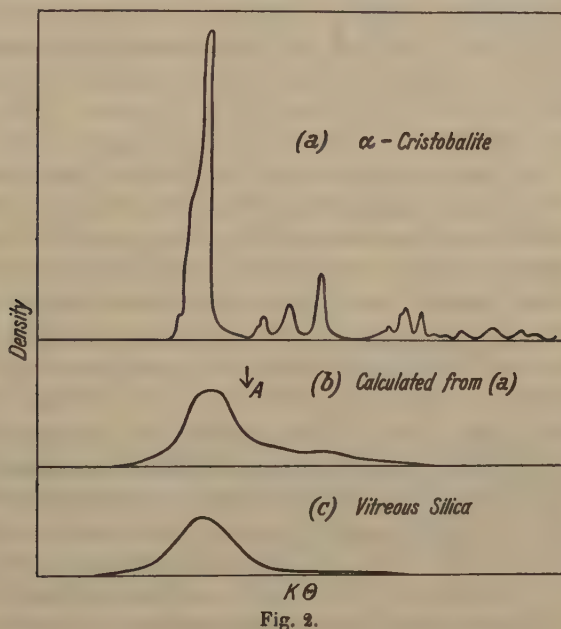


Fig. 2.

faint band at about 4.5 \AA . In the note to Nature³⁾ it was stated that when the distance from specimen to film was reduced by more than half, the faint band was still absent for $Cu-K\alpha$ radiation. We have now been able to show that the second band is real. Its failure to appear on our film when using $Cu-K\alpha$ radiation is due to the fact that any two lines would have a greater linear separation than the corresponding lines using $Mo-K\alpha$ even though the distance from specimen to film for $Cu-K\alpha$ were considerably greater than half that for $Mo-K\alpha$. This second band is, however, very weak compared with the first, and our main conclusions are unaffected by its presence. Since

1) Z. anorg. Ch. **99**, 197, 249. 1917.

2) See p. 197.

3) See p. 197.

our camera constants lead to correct values of spacing for standard substances we must reject the values of 7.4 \AA and 2.5 \AA given by Parmelee and Clark.

In Fig. 2(a) we have the pattern for cristobalite in terms of photographic density and corrected for general radiation. In Fig. 2(c) the band at 4.33 \AA for fused silica is given on the same scale. The close resemblance in position of the strong cristobalite peak and the band is at once apparent and suggests a connection between the glassy and crystalline states. If this connection is real we must assume that the glass is made up of extremely small crystallites of cristobalite. α -Cristobalite is pseudo-cubic in symmetry and the error in using formula (3) to calculate the particle size should not be great. The average length of the cristobalite cubes calculated in this way is about $4.5 \times 10^{-7} \text{ cms.}$ With the help of (6) and the values of k in Table I, we have been able to determine the shape of the peaks in Fig. 2(a) when the crystals have been reduced to $4.5 \times 10^{-7} \text{ cms.}$ in length. The sharp peaks are now broad bands and the resultant effect as shown in Fig. 2(b) is one wide band very similar in shape and size to the observed band for vitreous silica. It is therefore very probable that vitreous silica consists largely of crystallites of cristobalite. If the glass consisted of α -quartz crystallites we should expect a broad band with its maximum at the point marked *A* in Fig. 2(b). A final possibility is that the glass consists of tridymite crystallites. Tridymite gives lines in very similar positions to those of cristobalite, and the band predicted for tridymite crystallites is of about the same intensity and in the same position as that for cristobalite. The X-ray evidence does not therefore allow us to decide whether the glass is made up of one or the other, or both. Tridymite is, however, a comparatively rare mineral and is not easily produced artificially. If fused silica is held at about 4200°C for a few hours the devitrification product is invariably cristobalite. It seems, therefore, fairly certain that vitreous silica consists of small crystals of α -cristobalite.

The position of the band obtained with the glass does not coincide exactly with that of the band calculated for small cristobalite crystals. The small crystals of the glass appear to be of slightly larger spacing. We have shown recently¹⁾ that the spacings of small crystals may differ by as much as 40–45% from those of corresponding large crystals although the arrangement of the atoms in the lattice remain the same. This disagreement will be discussed later: it does not weaken the conclusions to be drawn from the results.

1) J. T. Randall, W. E. Downey, H. P. Rooksby, to be published shortly.

If we assume the crystallites to be made of β -cristobalite for the purposes of calculation it is seen that they contain about 20 molecules each since the unit cell of edge 7.4 Å contains eight.

2. Precipitated "Amorphous" Silica.

The band obtained from precipitated silica, or silicic acid which has been heated for a few hours at 600°C to remove water, is essentially the same as that obtained for vitreous silica. The two bands are shown in Fig. 3. It is to be noticed that the precipitated silica gives a slightly narrower band than the glass, corresponding to a bigger average crystal size. It may be concluded from this, and rightly, that precipitated and vitreous silica are built of the same units and both "amorphous". We wish to emphasize, however, the connection between the vitreous and

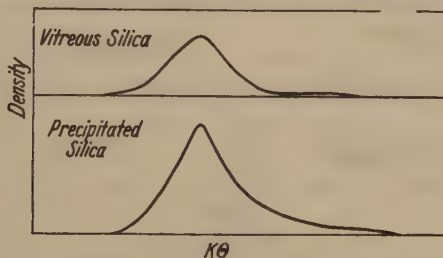


Fig. 3.

amorphous states, and the crystalline state. On the evidence of previous work on "amorphous" carbons¹⁾, and the evidence given in this paper, the term "amorphous" in its older sense, has little meaning. If it is used with the full knowledge that the particles are crystallites we see no objection to its continued usage.

3. Calcium Metasilicate or Wollastonite Glass.

Calcium metasilicate, CaSiO_3 , crystallizes in two forms, monoclinic (wollastonite) and pseudo-hexagonal (pseudo-wollastonite). The hexagonal variety can be obtained by heating wollastonite above 1200°C. (Conversely we have obtained wollastonite by heating pseudo-wollastonite at 900°C.) It is to be expected that the glass obtained by melting and rapidly cooling the metasilicate will, as in the case of vitreous silica, resemble the high temperature form in structure. Figs. 4(a),(c),(d) represent the X-ray diffraction patterns obtained from pseudo-wollastonite, glassy wollastonite and wollastonite respectively. Figs. 4(b) and (e) give

¹⁾ Lowry and Bozorth, J. phys. Chem. **32**, 1524. 1928. — Asahara Sc. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokio **1**, 23. 1922.

the bands calculated for crystallites of pseudo-wollastonite and wollastonite. It is seen that the observed band is very similar to both of these predicted bands; it does however resemble that predicted for pseudo-wollastonite more closely. The densities of the two crystalline forms do not give much help, since they are almost identical. The evidence, taken all together, is in favour of pseudo-wollastonite and we incline to the view that the glass consists of crystallites of this material. As to the size of the crystallites it is impossible to give more than an

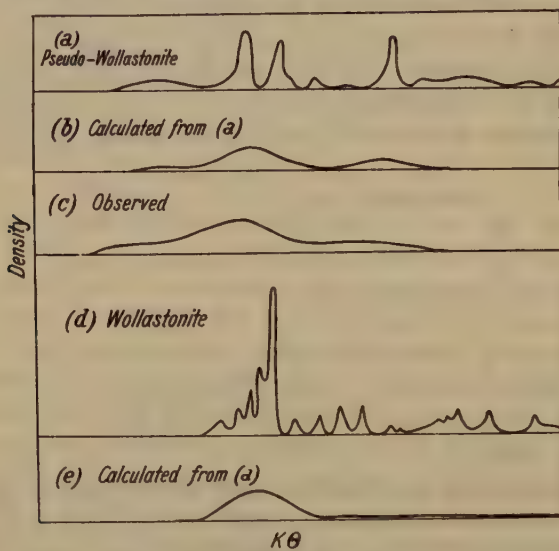


Fig. 4.

indication. The bands calculated from the simple formulae (6) were for crystallites of size 4.6×10^{-7} cms. It must be remembered, however, that this formula applies accurately only to cubic crystals. It is unlikely that the use of a more accurate formula would change the order of size. The estimated size of the crystallites is not to be stressed.

4. Sodium Diborate, $Na_2B_4O_7$.

The commonest form of sodium diborate is $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, or borax. On heating all the water of crystallisation is lost and the fused material solidifies to a glass of composition $Na_2B_4O_7$. The diffraction pattern consists of three broad bands merging into one another. Fig. 5(c) shows these bands on a density scale and corrected for general radiation. The glass was obtained by removing the fused material from the furnace and allowing to cool rapidly in air. If, however, the glass cools down

with the furnace crystals begin to grow. The X-ray pattern of this material is shown in Fig. 5(a), and the pattern of the glass in Fig. 5(c). Three bands show up and the first two are obviously connected with the two strong lines of Fig. 5(a). Fig. 5(b) shows the effect to be expected for very small crystals of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. This was calculated from the peaks of Fig. 5(a) assuming that with decreasing particle size they widen out according to formulae (6). The general agreement in shape and position for the three bands leaves no doubt that the glass consists of crystallites of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, the order of side being $10^{-6} - 10^{-7}$ cms. It must be

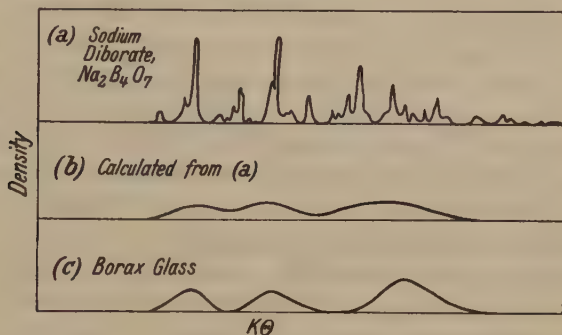


Fig. 5.

emphasized, however, that the agreement between Fig. 5(c) and 5(b) is purely accidental as regards width of band since formulae (6) only apply accurately to the simplest case.

Plate 4 shows ring patterns of vitreous silica and cristobalite, wollastonite glass and wollastonite, sodium diborate glass and crystal, and gives some idea of the actual films from which the results have been calculated.

5. The Felspars and Commercial Hard Glasses.

We have examined by means of X-rays, the diffraction patterns of potash and soda felspars ($\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) both in the form of powdered crystals and glasses. The patterns from the powdered crystals give well defined lines two of which are outstandingly intense. It would, therefore, be expected that bands would form, for the glasses, in roughly the positions of these lines. It has been found, however, that the glasses give rise to one band only which is not in the position of either of the two strong lines. The band is, (in both cases), in nearly the same position as that for vitreous silica. This suggests that, on heating, the felspar lattice has broken down and on cooling the fused material crystallites of the felspar have not been reformed, but have remained

as cristobalite crystallites together with crystallites of Na_2O , Al_2O_3 or of some compound of these with silica. This is borne out in three different ways. On heating the potash felspar glass it was found to devitrify to cristobalite. Second, a commercial "hard" glass consisting

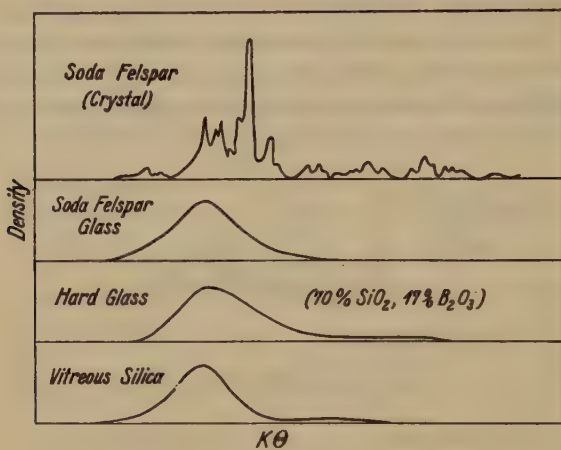


Fig. 6.

of 70% SiO_2 , 17% B_2O_3 , and other substances in minor proportions was found to give an almost identical diffraction pattern viz. that of vitreous silica. Third, the Reststrahlen from this glass are identical with those from pure crystalline silica. There appears to be little doubt

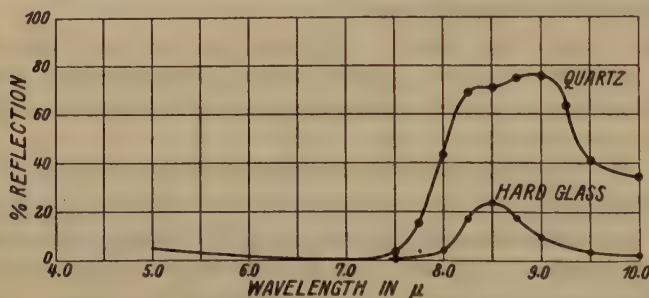


Fig. 7. Reststrahlen from Hard Glass and Quartz at 940°C (Wide Slits). Soda-lime-silica glass gives no reflection in this region.

therefore that crystalline substances containing a large percentage of a given constituent break down on heating and that the resultant glass gives a diffraction pattern resembling that of this constituent.

In Fig. 6 we have shown the diffraction pattern for one of the felspars together with that from the resultant glass, the commercial

glass and vitreous silica. Fig. 7 gives the Reststrahlen from the commercial glass and from quartz. We are indebted to Mr. J. W. Ryde of these Laboratories for permission to use these hitherto unpublished observations.

6. Miscellaneous Results.

Measurements have been taken on several other glasses, examples of the diffraction patterns being given in Plate 2. The results are in some cases rather more difficult to interpret than those given in the previous sections and discussion is reserved for a later paper. There are, however, one or two points which may be mentioned here. Boric oxide, B_2O_3 , is very easily made in the form of an extremely hard glass by heating of the acid H_3BO_3 . The glass rapidly reverts to the acid when ground but remains stable when in bulk for long periods. Two bands have been obtained for B_2O_3 at roughly 2.08 \AA and 4.12 \AA . These values suggest that one band is the second order of the first, but this may not be so. We have been unable to find any reference to crystals of B_2O_3 in the literature and have not yet succeeded in devitrifying the glass. We are continuing the experiments however since it would be interesting to know if the crystals are built of from BO_3 or BO_4 groups.

It is interesting to consider what evidence is afforded from X-ray results of the distribution of particle size in glasses. In the case of vitreous silica it was hoped that bands of decreasing width might be obtained by heat treatment of the glass for different times. It was always found, however, that even the short heat treatment for 30 minutes or less, at 700°C , gave rise to faint but nevertheless sharp lines on top of the band. This indicates that the size distribution is not simple. There are probably at least two groups of particles, the one consisting of very small particles, accounting for most of the glass; the other consisting of larger particles gives rise to the sharp lines which are superimposed on the band system when the specimen has been heat treated.

The question of strain in glasses and glass fibres does not appear to be associated with any change in the nature of the band systems. Quartz fibres, freshly drawn, give rise to the same band as the powdered glass; a hard glass which showed signs of strain in the "strain-viewer" gave a pattern identical with that of unstrained annealed material. These results are in agreement with those of Parmelee, Clark and Badger¹⁾ and it appears that fairly small stresses produce no preferred

1) See p. 497.

orientation to the crystallites. The case is perhaps analogous to that of rubber whose broad diffraction rings do not change into well-defined spots until the rubber has been doubled in length¹). The strain in glasses may be the result of ordered orientation of larger groups of the crystallites.

Discussion.

1. The Connection between Lattice Constant and Crystal Size.

In the case of vitreous silica the middle of the band is not in exactly the same position as the (444) line of α -cristobalite, the former having a spacing several per cent larger. Other results indicate discrepancies of the same order. Since the observed diffraction bands of glasses are really the resultant effect of several bands in close proximity to one another, it is possible that the middle of the resultant band will not coincide with the middle of the strongest individual of the series composing it. It has been found, (see reference p. 202) however, that as crystals decrease in size there is a real change in spacing. The results obtained for "amorphous" carbons show that the graphite lattice expands perpendicular to the basal plane and contracts parallel to it as the particles decrease in size. The extension in the former direction is much greater than the contraction in the latter. It has also been shown that the same phenomenon exists in the case of red phosphorus.

Theoretical calculations of such effects can only be carried out when the crystal structure is known and when the field of force between the atoms (or ions) is known. Professor Lennard-Jones has shown²) that it is possible to work out one or two cases without a knowledge of the magnitude of the interatomic fields. When the crystal is of the cubic type and the law of force is of the type $\lambda r^{-n} - \mu r^{-m}$, an expansion of the lattice to the extent of 5% may take place, when the crystal particle is reduced to about 500 atoms. The amount of the expansion depends on the relative values of n and m and the type of crystal structure but not on λ or μ . Ionic lattices of the NaCl type, however, seem to contract on decreasing the crystal size. In the cases in this paper where a definite constitution of the glass has been proposed the discrepancy between line and band position is readily accounted for either by the effect of constituent bands in pushing the maximum to one side or by the change in lattice size. It is obvious that cases will arise where both these effects may come in.

1) See W. H. Bragg, Introduction to Crystal Analysis, p. 444. 2) Lennard-Jones. See the following paper.

The particles or groups of atoms or ions which go to make up a glass are so small that bands are observed only in the regions of the strongest lines or groups of lines of the corresponding crystal. It is usually possible to decide if the observed shift from line to band is due to change in lattice spacing or not; it is, however, quite impossible to say if the lattice has expanded or contracted equally in all directions.

2. The Physical Properties and Constitution of Glasses and Amorphous Solids.

a) Densities of Glasses.

From the foregoing remarks it is obvious that the shift from line to band position in passing from crystals of 4μ in size to crystals of size $4\mu\mu$ has a bearing on the density of the material under consideration. An expansion of a simple cubic lattice to the extent of, say, five per cent in the directions OX , OY , OZ , corresponds to a decrease in density of roughly 15%. Let us consider for the moment a simple glass such as silica. It is seen from the table that the density of the glass approximates more closely to those of the high temperature forms tridymite and cristobalite than to that of quartz.

Table II.

Substance	Form	Density
SiO_2	Quartz	2.65
SiO_2	Cristobalite	2.35
SiO_2	Tridymite	2.28
SiO_2	Glass	2.20
Carbon	Diamond	3.52
	Graphite	2.25
	"Amorphous"	1.8—2.0
$CaSiO_3$	Pseudo-Wollastonite	2.90 ₄
	Wollastonite	2.90 ₆
	Glass	2.89 ₅
$MgSiO_3 \cdot CaSiO_3$	Diopside	3.26 ₅
	Glass	2.84 ₆
$Na_2B_4O_7$	Crystals	2.27
	Glass	2.36
Sulphur	Rhombic	2.07
	Plastic	1.92

The X-ray measurements have indicated that the glass consists of cristobalite crystallites, and that the (111) plane has a spacing 6.6%

greater than that of the normal powdered crystals. Let us assume for the moment that α -cristobalite is cubic and that the lattice expands equally in all directions on reduction of crystal size. The side of the cube of the glass crystallites will then be 6.6% larger than that of cristobalite. The density should therefore be 17.5% less than that of cristobalite. If we assume that the glass is built of such crystallites with negligible space between them the density should be about 4.92. Since the observed density is 2.20 we must conclude that the cristobalite lattice does not expand equally in all directions, or, alternatively, that a small percentage of quartz crystallites is present, sufficient to bring the density up to 2.20. The difference between the calculated value 4.92 and the observed value of 2.20 must not be stressed, however, on account of the approximate nature of the assumptions made. The interesting thing is that the X-ray measurements indicate that the glass should have a smaller density than any of the crystalline varieties of silica, and that this is confirmed by observation. These remarks apply also to precipitated silica.

We have tabulated densities¹⁾ for several substances, which bring out the fact that the densities in the "amorphous" and "vitreous" states are always different from those of the more usual forms of the elements and compounds, and are usually less. The exception to this in the table is sodium diborate where the density of the glass is slightly greater than that of the crystals.

The case of the feldspars is rather different. We have shown that the crystals break down on melting into free silica. Whether the remaining oxides exist in combination or not has not yet been decided. The change of density from crystals to glass cannot here be ascribed to a simple lattice expansion.

An early attempt to express the density of a glass in terms of those of its constituent oxides was due to Winkelmann and Schott²⁾. The density of the glass, ϱ , was connected with the percentage $p_1, p_2, p_3 \dots$ and densities $\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3 \dots$ of the oxides by the formula

$$\frac{100}{\varrho} = \frac{p_1}{\varrho_1} + \frac{p_2}{\varrho_2} + \frac{p_3}{\varrho_3} + \dots \quad (7)$$

They found, however, that if the actual densities ϱ_1, ϱ_2 , etc. were used that discrepancies appeared. By means of work on a large series of glasses they evolved what are termed "condensation factors" for the various oxides, the factor being the ratio of the density which fitted

1) Most of the values in Table II have been taken from the Smithsonian Tables.

2) Winkelmann and Schott, Ann. Physik. 51, 741. 1894.

the formula to the actual density. The densities used were always greater than the actual ones, thus indicating an apparent contraction of the oxides in the glass. Many workers¹⁾ have shown formula (7) to be inaccurate, especially for glasses containing high percentages of a given oxide. While it is yet too early to formulate a new density equation as a result of the X-ray measurements it is not too much to hope that further work will give us the clue as to the nature of more complicated commercial glasses. This in turn should help to give an expression for density which can be relied on more thoroughly than the existing equation.

b) The Size of the Crystallites.

The measurements show that the average size is between 10^{-6} and 10^{-7} cms. There will, of course, be many crystallites of sizes considerably greater than this. Groups of atoms smaller than the average will also exist. Since the estimated average size is somewhere near the limit for reinforced reflection according to the Bragg Law it is to be expected that the smaller groups will scatter the X-radiation as independent atoms or molecules. It is not, therefore, certain that the estimated average size is the correct one. It was noticed in the results on "amorphous" carbons that the general scattering, apart from the bands, increased as the particles decreased in size. From this it is to be concluded that considerable numbers of groups smaller than the average exist in glasses and amorphous solids and that the proportion of extremely small particles increases as the average size decreases.

c) The Melting of Glasses.

Since a glass is formed by fairly rapid cooling of the fused material it is to be expected that the atoms or ions will have little time to arrange themselves. Some groups will be large, others small. In no case, however, will the minimum potential energy of single crystals be attained. Crystalline substances have definite melting points, glasses have only a "melting range". Let us consider in what ways the melting of an agglomerate of exceedingly small crystals will differ from the melting of a single crystal of the same total mass. It is to be expected on general grounds that the potential energy of the agglomerate will be greater than that of the single crystal which has had time to adopt the most favourable configuration. The experiments have shown that the lattice of extremely small crystals is different from that of large ones. The melting of the single crystals when energy is supplied at a

¹⁾ e.g. Peddle. J. Soc. Glass Tech. 4. 1920.

given rate can be represented by the curve *obcd* of Fig. 8. The length *bc* is, of course, a function of the latent heat of fusion and the slopes *ob* and *cd* will depend on rate of heat supply, change of specific heat with temperature, and thermal conductivity of the specimen. On account of the greater potential energy of the crystallites it is to be expected that the latent heat of fusion of the agglomerate will be less than that of the single crystal. Also since there are groups of atoms much smaller than the average crystallite which will be more free to move at a given temperature, we may expect migration of atoms to take place at a much lower temperature in the agglomerate than in the single crystal. The melting curve for the agglomerate will then be the mean of curves such as *ob'c'd'* and will have the general form *ofg*.

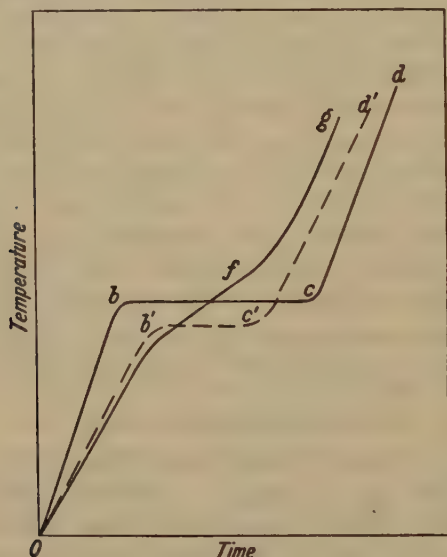


Fig. 8.

d) Compounds in Glasses and Ceramic Glazes.

We have so far discussed the evidence for a crystallite theory of glass without reference to the chemical side of the problem. The question of the existence of complex compounds, such as silicates, in glass has often been discussed. It appears certain that fairly simple glasses such as calcium metasilicate exists in the form of silicate crystallites. Whether this holds for the more complicated glasses of commerce is another question and it may be some time before X-ray data are able to give an answer. It does appear probable, from the evidence of the feldspars, that these glasses are more likely to be made up in the main of oxide

crystallites. It is impossible to generalise at the present stage. A start has been made on the sodium silicates and on other more complicated glasses and we hope soon to have more definite data on these points.

An interesting application of the present technique is suggested by the problem of ceramic glazes. It is fairly certain that pottery glaze is at least, partly glassy in nature and it will be interesting to see whether they are in the form of compounds of the glazing salts and the bulk of the pot, or whether they are agglomerates of oxide crystallites from the two sources.

e) Electrolysis in Crystals, Glasses and Liquids.

It is well known that electrolytic current is carried by both positive and negative ions in the case of liquids and solutions. The experimental technique in the case of crystals and glasses is much more difficult and the results are complicated by reaction between the products of electrolysis and adsorbed layers of gas. It does appear certain¹⁾, however, that the current both in crystals and glasses is carried mainly by one ion, usually the positive e.g. in a soda-lime-silica glass the current is carried mainly by sodium ions. This is an interesting confirmation of the crystallite theory of glasses. The change of conductivity of a glass with temperature in the annealing range can also be explained if it be assumed that the ions in the extremely small groups can move more easily under a given field than those in the larger crystallites. It is probable that above this range the glass behaves more as a true liquid. A similar argument can also be applied to the explanation of the viscous properties of a glass.

X-ray Diffraction in Liquids.

The study of X-ray diffraction in liquids has received considerable attention during the last two or three years and it appears to us that the results on glasses have a direct bearing on this problem. It is well-known that broad diffraction bands are obtained when X-rays are passed through liquids. These bands are very similar to those obtained in the present work for glasses. As a result of many experiments on organic liquids Stewart²⁾ has been able to explain the diffraction bands on the basis of a temporary pseudo-crystalline grouping in the liquids. In confirmation of this remarkable similarities have been noticed between patterns of the same substance in the solid and liquid state. That the

1) Joffé, *The Physics of Crystals*, McGraw Hill, 1928. Le Blanc and Kerschbaum *Z. physikal. Ch.* **72**, 468, 1910 and more recent work.

2) Stewart, *Physic. Rev.*, **30**, 232. 1927; **31**, 174. 1928 etc.

same type of result has been obtained for substances in the crystalline and vitreous states is a general confirmation of the idea that matter in its denser forms is always tending toward a regular arrangement of the atoms. In view of these results it will be extremely interesting to examine more substances, inorganic as well as organic, in the region of their melting points for evidence of continuity or otherwise. Müller¹⁾ has recently examined numbers of normal paraffins just below and above their melting points. The results are rather complicated and have not yet been fully explained.

In conclusion we wish to thank Prof. W. L. Bragg F.R.S. for helpful criticism and advice and Dr. L. J. Spencer F.R.S. for specimens of tridymite.

Summary.

X-ray diffraction patterns have been obtained for the following substances in the glassy state: silica, wollastonite, sodium and potassium borates, boric oxide, soda and potash feldspars, selenium, glucose and sucrose. Patterns have also been obtained for the more usual soda-lime-silica and boro-silicate glasses. Good glasses invariably give rise to broad diffraction bands.

It has been shown that vitreous silica probably consists of small crystals of cristobalite, that wollastonite glass corresponds to small crystals of the hexagonal variety pseudo-wollastonite, and that $Na_2B_4O_7$ glass is made up of small crystals of this substance. The order of size of the crystallites is 10^{-6} — 10^{-7} cms. The results obtained have explained why the density of a glass is usually less than that of the crystal from which it was formed. It is also shown that certain physical properties of glasses such as melting range and electrolysis are in agreement with the general hypothesis that glasses are built up of extremely small crystals. The results obtained also support the view that so-called "amorphous" bodies can be regarded as built up of crystallites. The connection between the present work on glasses and that of Stewart on liquids is discussed and it is suggested that X-ray work on substances held just below and above their melting points is likely to give important results on the conception of space array in liquids.

Received May 15th, 1930.

1) Müller, Proc. Roy. Soc. (A) **127**, 447. 1930.

14. Note on the Dependence of Crystal Spacing on Crystal Size.

By

J. E. Lennard-Jones in Bristol.

In the foregoing paper¹⁾ the authors find evidence of an increase of size of the crystal spacing of crystal particles in glass and they have asked me what theoretical evidence there is for such an effect. The dependence of crystal spacing on particle size has not previously been considered theoretically but the following note may serve as a guide to the result to be expected.

We consider first crystals which are not ionic, so that the attraction does not arise from pure electrostatic forces. Suppose that the forces between unit groups of the crystal be represented by a general formula of the type $\lambda r^{-n} - \mu r^{-m}$ where λr^{-n} represents the repulsion and μr^{-m} the attraction, with the necessary condition $n > m$. If the crystal is a simple cubic, the potential of one atom due to all the rest is then

$$\Phi = \lambda A_{n-1} / (n-1) \varepsilon^{n-1} - \mu A_{m-1} / (m-1) \varepsilon^{m-1}$$

where ε is the closest distance between two atoms, and

$$A_s = \sum_i (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-s/2}$$

a summation over all integral values of l_1, l_2, l_3 except $l_1 = l_2 = l_3 = 0$. The value of ε is given by $\delta\Phi / \delta\varepsilon = 0$, whence we obtain

$$\varepsilon = \{\lambda (m-1) A_{n-1} / \mu (n-1) A_{m-1}\}^{1/(n-m)}.$$

This calculation applies to crystals of infinite size. For finite crystals, the summations must be replaced by finite summations. We can then write

$$\varepsilon^* = \{\lambda (m-1) A_{n-1}^* / \mu (n-1) A_{m-1}^*\}^{1/(n-m)},$$

so that

$$\varepsilon^* / \varepsilon = \{(A_{n-1}^* / A_{m-1}^*) (A_{m-1} / A_{n-1})\}^{1/(n-m)}.$$

A method of evaluating these summations has been given in a former paper²⁾. When $m=5$, $A_{m-1} = 46.5323$ for an infinite crystal, but is about 15 per cent less for one which consists of about 500 atoms. The

¹⁾ J. T. Randall, H. P. Rooksby and B. S. Cooper, *Z. Krist.* **75**, 496. 1930.

²⁾ Lennard-Jones and Ingham, *Proc. Roy. Soc. (A)* **107**, 636. 1925.

dependence of A_n on size is not so great when n is larger, and for $n = 9$, the difference between A_n and A_n^* can be neglected. Hence for $n = 9$, $m = 5$, we can write approximately

$$\varepsilon^* / \varepsilon = \{A_{m-1} / A_{m-1}^*\}^{\frac{1}{2}}.$$

For a small crystal of 500 atoms, we then find that ε^* is about 5 per cent greater than ε . For crystals of five layers thick each way, the expansion appears to be about 7%, and for those of three layers thick, it is about 14%. These figures have been calculated on the assumption that the spacing is uniform throughout the crystal, which is only approximately true. A rigorous calculation would have to examine surface effects more closely.

The two extreme cases are an infinite crystal and a diatomic molecule. The order of magnitude of the change from one extreme case to the other may be illustrated by argon, the forces of which have previously been investigated by the author¹). The distance of closest approach in solid argon is 3.84 Å, whereas the distance of equilibrium of two argon atoms proves to be 5.0 Å (calculated). In crystals of this non-ionic type, the total attractive field decreases relative to the total repulsive field when the particle size is diminished.

In crystals of an ionic type, of which *NaCl* may be cited as an example, the reverse is the case. The distance between neighbouring *Na* and *Cl* ions in solid *NaCl* is 2.84 Å, while in a single isolated (100) plane it is only 2.69 Å (calculated) and in a single molecule it is only 2.30 Å (calculated), showing a progressive decrease of interatomic distance with particle size. Thus, whereas argon shows an increase of about 30 per cent in passing from solid to molecule, *NaCl* shows a decrease of about 48 per cent.

The characteristic difference between the two types of crystal is that in the one the electrostatic attraction of distant ions diminishes rapidly with distance owing to the fact that the crystal is electrostatically neutral as a whole, whereas in the other the attractive fields are cumulative in their effect.

Received May 15th, 1930.

1) Lennard-Jones and Cook, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 227. 1926.

15. Über die röntgenographische Bestimmung von Form und Begrenzungsflächen submikroskopisch kleiner Kristalle.

Von

Rudolf Brill.

(Mit 4 Textfiguren.)

Die Lauesche Beziehung¹⁾ stellt bekanntlich nicht nur einen Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Halbwertsbreiten von Röntgeninterferenzen her, sondern sie läßt auch die Ermittlung der Teilchenform und der Begrenzungsflächen zu. Es ist also grundsätzlich möglich, mit dieser Beziehung bei submikroskopisch kleinen Kriställchen genau dieselben Feststellungen zu treffen, die man bei größeren Kriställchen mit dem Mikroskop, der Lupe oder dem bloßen Auge treffen kann. Nur in einer Hinsicht sind die röntgenographischen Ergebnisse von den anderen verschieden. Während man bei optischer Betrachtung stets spezielle Aussagen machen kann über die Einheitlichkeit eines Präparates oder über die Häufigkeit, mit der Teilchen einer besonderen Form und Begrenzungsfläche vorkommen, läßt sich röntgenographisch nur eine summarische Aussage über die häufigste Form machen. Wie man bei derartigen röntgenographischen Bestimmungen zu verfahren hat²⁾, soll zunächst grundsätzlich und dann an Hand eines Beispielen erörtert werden.

Gemeinsam mit H. Pelzer³⁾ habe ich für verschiedene experimentelle Anordnungen zeigen können, wie man aus den experimentell ermittelten Halbwertsbreiten der Interferenzen die zugehörigen η -Werte ermittelt. Zwischen den ermittelten Größen η und der Teilchenform bestehen nach Laue die folgenden Gleichungen:

$$\eta_{(h_1 h_2 h_3)} = \frac{1}{2k} V \sum_i \left(\frac{b_i \mathfrak{G}}{m_i} \right)^2, \quad \mathfrak{G} = \frac{\sum h_i b_i}{|\sum h_i b_i|} \quad (1)$$

1) Vgl. M. v. Laue, Z. Krist. **64**, 445. 1926.

2) J. Böhm und F. Ganter, (Z. Krist. **69**, 47. 1928) haben bereits eine Teilchenformbestimmung nach der Laue-Methode beim rhomboedrisch kristallisierenden α -Fe₂O₃ durchgeführt, desgl. Hengstenberg und Mark (Z. Krist. **69**, 271. 1928) bei Cellulose und Kautschuk.

3) Vgl. Z. Krist. **72**, 398. 1929. Ebenda **74**, 447. 1930.

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad i = 1, 2, 3$$

Hier bedeuten die b_i die Vektoren des reziproken Gitters, die sich bekanntlich nach der allgemeinen Gleichung

$$b_i = \frac{[a_k a_l]}{a_i [a_k a_l]}$$

aus den das Elementarparallelepiped aufspannenden Vektoren a_i berechnen. Die m_i sind Maßzahlen, die angeben, wie oft sich a_i längs der i -Kante eines Teilchens wiederholt oder mit anderen Worten: wie oft die Periode a_i längs der i -Kante der Teilchen vorkommt. Diese m_i zu ermitteln ist die erste Aufgabe¹⁾. Zweckmäßig zieht man dazu zunächst die Interferenzen mit den Indizes $h_1 0 0$, $0 h_2 0$ und $0 0 h_3$ heran. Dann fallen nämlich im Ausdruck für \mathcal{G} (Gl. 1) immer zwei Glieder der Summen im Zähler und im Nenner fort, und man erhält im allgemeinsten Falle (triklines System) aus den η -Werten der Interferenzen $h_1 0 0$, $0 h_2 0$ und $0 0 h_3$ drei Gleichungen ($j = 1, 2, 3$) von der Form

$$\eta = \frac{1}{2k|b_j|} \sqrt{\sum_i \left(\frac{b_i b_j}{m_i} \right)^2}. \quad (2)$$

Aus diesen drei Gleichungen lassen sich m_1 , m_2 und m_3 berechnen, da alle anderen Größen bekannt sind. Im monoklinen System erhalten wir, da eine der drei Achsen nämlich a_2 auf den anderen beiden senkrecht steht, den zugehörigen Wert m_2 aus Interferenzen $0 h_2 0$ direkt mittels der Gleichung:

$$\eta = \frac{|b_2|}{2k m_2}$$

Die Größen m_1 und m_3 erhält man aus 2 Gleichungen von der Form der Gl. 2 ($j = 1, 3$).

Beim rhombischen System schließlich erhält Gl. 1 die einfache Form

$$\eta = \frac{1}{2k} \sqrt{\frac{\left(\frac{h_1}{m_1 a^2}\right)^2 + \left(\frac{h_2}{m_2 b^2}\right)^2 + \left(\frac{h_3}{m_3 c^2}\right)^2}{\left(\frac{h_1}{a}\right)^2 + \left(\frac{h_2}{b}\right)^2 + \left(\frac{h_3}{c}\right)^2}} \quad (3)$$

wobei a , b und c die Kantenlängen des Elementarkörpers bedeuten. Aus der Gl. 3 ergibt sich ohne weiteres, wie man aus den Interferenzen $h_1 0 0$, $0 h_2 0$ und $0 0 h_3$ die Größen m_i berechnet. — Von den höheren Kristallsystemen wollen wir nun lediglich das kubische noch eingehender behandeln. Der Gang der Rechnung bei den nicht besprochenen Systemen ist dann ohne weiteres daraus zu entnehmen.

¹⁾ Unmittelbar damit verknüpft ist auch die Kenntnis der Begrenzungsflächen, worauf aber erst weiter unten eingegangen wird.

Für das kubische System erhält die Gl. 4 die Form

$$\eta = \frac{1}{2ka} \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{h_i}{m_i}\right)^2}{\sum h_i^2}} \quad (4)$$

Es ist nun hier die Schwierigkeit vorhanden, daß Interferenzen $n00$, $0n0$ und $00n$ auf den gleichen Filmort reflektieren und man könnte meinen, eine Teilchenformbestimmung sei in diesem System grundsätzlich nicht möglich, weil ganz allgemein die Interferenzen pqr , qrp usw. zusammenfallen. Das ist jedoch nicht der Fall, wie sich aus der folgenden Überlegung ergibt:

Wir betrachten der Einfachheit halber eine Interferenz von der Form $h_1 0 0 = 0 h_1 0 = 0 0 h_1$. Die ihr zugehörige Linienbreite sei B . Sie entsteht dadurch, daß sich die drei Interferenzen $h_1 0 0$, $0 h_1 0$ und $0 0 h_1$ mit den zugehörigen Linienbreiten β_i übereinanderlagern. Es ist nun innerhalb der durch die Methode gegebenen Meßgrenzen die Annahme erlaubt, daß die Gesamtintensitäten jeder der drei betrachteten Interferenzen gleich sind. Unter dieser Voraussetzung ergeben sich ihre Maximalintensitäten $J_{(\max)}$ aus

$$J_{(\max)_i} = \frac{J_{(0)}}{\beta_i}, \quad (5)$$

wobei $J_{(0)}$ die für alle drei Interferenzen gleiche Gesamtintensität bedeutet. Es ist also offenbar die Größe B mit den Größen β_i durch die folgende Beziehung verknüpft:

$$B = \frac{n J_{(0)}}{\sum J_{(\max)_i}} = \frac{n J_{(0)}}{\sum \frac{J_{(0)}}{\beta_i}} = \frac{n}{\sum \frac{1}{\beta_i}}, \quad (6)$$

wobei n die Anzahl der sich überlagernden Interferenzen angibt.

Die β_i sind ihrerseits Funktionen der η_i , die sich hier, da immer 2 Indizes gleich Null sind, nach Gl. 4 folgendermaßen ausdrücken lassen:

$$\eta_i = \frac{1}{2ka m_i}.$$

Es ist die Aufgabe gestellt, die Werte m_i so zu bestimmen, daß die aus den zugehörigen η_i für den Reflexionswinkel χ nach den bei Brill und Pelzer l. c. angegebenen Beziehungen bestimmten β_i das gefundene B ergeben. Das ist auf vielfache Art möglich. Die Zahl der Möglichkeiten wird aber beträchtlich eingeschränkt, wenn man noch eine zweite oder eine dritte Interferenz (im allgemeinen genügen 3 Interferenzen voll-auf!) hinzuzieht, denn die gleichen m_i müssen ja die Breiten aller beobachteten Interferenzen richtig wiedergeben. Auf diese Weise ist es

möglich, die drei Größen m_i auch im kubischen System exakt zu bestimmen (vgl. das weiter unten angeführte Beispiel).

Die bisher angegebenen Rechenverfahren liefern nun die richtigen m_i -Werte nur in einem besonderen Spezialfall, nämlich nur dann, wenn die Teilchen durch die den jeweils gewählten Koordinatenachsen, also den Kanten des Elementarkörpers parallelen Flächen, d. h. durch die Kristallflächen 100, 010 und 001 begrenzt werden. Es ist nämlich die Wahl des der Rechnung zugrunde zu legenden Koordinatensystems von den Begrenzungsflächen der Teilchen abhängig. Es bestimmt daher das angegebene Rechenverfahren in der skizzierten Form die Teilchenform nicht hinreichend. Es ist vielmehr unerlässlich, in jedem Falle zu kontrollieren, ob die so berechneten m_i -Werte auch die Breiten beliebig indizierter Interferenzen richtig wiedergeben. Ist das nicht der Fall, so ist ein Koordinatensystem zu suchen, mit dem völlige Übereinstimmung erzielt wird. Dieses Koordinatensystem ergibt zugleich die Begrenzungsflächen.

Das mag an Hand des nachstehenden Beispiels verdeutlicht werden: In der Mitteilung III über röntgenographische Teilchengrößenbestimmungen¹⁾ war die dort angegebene Methode experimentell an Proben von schwefelhaltigem, auf elektrolytischem Wege gewonnenem Nickel überprüft worden. Es war nun bereits in der erwähnten Mitteilung darauf hingewiesen, daß die Halbwertsbreiten der Interferenz 200 durchweg größer sind, als sie sein müßten, wenn die zugehörigen η -Werte gleich denen wären, die aus der Breite der benachbarten Interferenzen 111 und 220 berechnet wurden. Die übereinstimmende Abweichung bei allen Präparaten ließ vermuten, daß hier nicht irgendwelche Meßungenauigkeiten, sondern ein Einfluß der Teilchenform vorhanden sei. Diese Vermutung, die bereits l. c. ausgesprochen wurde, hat sich durchaus bestätigt, und es soll im folgenden die Bestimmung der Form und der Begrenzungsflächen der erwähnten Proben als Musterbeispiel für derartige Messungen etwas ausführlich wiedergegeben werden.

Wir wählen als spezielles Beispiel die Probe mit einem Schwefelgehalt von 5,8%. Bei ihr wurden folgende Halbwertsbreiten gemessen:

Netzebene	Halbwertsbreite
111	0,66
200	0,96
220	1,07

1) Brill und Pelzer, Z. Krist. **74**, 447. 1930.

(Es ist, wie sich später zeigen wird, vollkommen ausreichend nur diese 3 Interferenzen zu diskutieren.) Wenn 200 den gleichen η -Wert wie 111 besitzen würde, so wäre die Halbwertsbreite von 200 nur 0,70. Wir legen zunächst lediglich diese Abweichung unseren Betrachtungen zugrunde und machen die Annahme, die Gestalt der Teilchen sei ein Prisma mit rechteckigem Querschnitt. Dann erhält Gleichung 4 die folgende Form

$$\eta = K \sqrt{\frac{h_1^2 + \frac{4}{p^2}(h_2^2 + h_3^2)}{\Sigma h_i^2}}, \quad K = \frac{4}{2am_1k} \quad (7)$$

wobei p gegeben ist durch:

$$pm_1 = m_2 = m_3. \quad (7a)$$

Ist $p > 1$ so haben die Teilchen die Form eines langgestreckten Prismas, ist $p < 1$ so haben sie die Form einer flachen Schachtel. Wir lassen nun p alle möglichen Werte annehmen und sehen zu, für welche die η -Werte von 200 größer werden als das von 111. Die Rechnung führt auf die in der folgenden Zusammenstellung gegebenen Zahlen.

Tabelle I.

Zusammenstellung der Werte $\frac{\eta}{K}$, berechnet nach Gl. 7 in Abhängigkeit von p .

p	111	200	020 = 002
$\frac{1}{10}$	3,2	1	10
$\frac{1}{4}$	3,32	1	4
$\frac{1}{3}$	2,52	1	3
$\frac{1}{2}$	1,73	1	2
1	1	1	1
2	0,707	1	0,5
3	0,63	1	0,33
4	0,61	1	0,25

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die η -Werte von 111 mit steigendem p absinken, desgleichen die η -Werte von 020 = 002, während die von 200 konstant sind. Wir haben zu berücksichtigen, daß für die Breite von $|200|$ ¹⁾ die Werte von 020 = 002 mit doppeltem Gewicht zu rechnen sind, weil ja jede der beiden Flächen 020 und 002 den gleichen Beitrag liefert. Daraus folgt, daß der Gang der Breiten für $|111|$ und $|200|$ der gleiche ist. Es könnte nun sein, daß bei kleinen p -Werten der ver-

1) Wenn wir zwischen 200, 020 und 002 nicht unterscheiden, sondern von diesen 3 Flächen insgesamt sprechen, drücken wir das durch das Symbol $|200|$ aus.

breiternde Einfluß von $020 = 002$ so groß ist, daß eine größere Halbwertsbreite herauskommt als für 444. Wir machen daher eine Probe für $p = \frac{1}{4}$. Aus der Tabelle ergibt sich dann

$$\eta_{111} = K \cdot 3,32 = \frac{\lambda \cdot 3,32}{4 \pi a m_1}.$$

Aus der experimentell ermittelten Halbwertsbreite für 444 ergibt sich der zugehörige η -Wert für den Kammerradius $R = 57$ mm und den Präparatradius $r = 0,5$ an Hand der Kurventafel (Mitteilung III)¹⁾ zu $\eta_{111} = 0,00466$. Es ist also

$$m_1 = \frac{\lambda \cdot 3,32}{4 \pi a \cdot 4,66} \cdot 10^3$$

oder nach Einsetzen der Zahlenwerte ($\lambda = 4,93 \text{ \AA}$, $a_{Ni} = 3,52 \text{ \AA}$)

$$m_1 = 87.$$

Mit diesem Wert ergibt sich

$$\eta_{200} = K = \frac{\lambda}{4 \pi a \cdot 87} = 0,00050_1$$

und

$$\eta_{020} = \eta_{002} = K \cdot 4 = \frac{\lambda}{\pi a \cdot 87} = 0,0020_0.$$

Die zu diesen η -Werten gehörigen Breiten sind für den Reflexionswinkel 68° nach der Kurventafel (Mitteilung III)¹⁾

$$b_{200} = 0,30; b_{020} = b_{002} = 0,825.$$

Die durch Überlagerung der 3 Interferenzen $|200|$ resultierende Breite B berechnen wir aus Gl. 6 zu

$$B_{|200|} = \frac{3}{\frac{1}{0,30} + \frac{2}{0,825}} = 0,52.$$

Man sieht, daß diese Breite den experimentell gefundenen Wert nicht erreicht, ja sogar noch die Breite von 444 unterschreitet. Auf gleiche Weise werden nun für andere p -Werte die zugehörigen Größen $B_{|200|}$ berechnet, wobei sich die in Fig. 4 dargestellte Kurve ergibt. In Fig. 4 bedeutet p den durch Gl. 7a definierten Parameter, b die Halbwertsbreite. Für 444 ist die experimentell gefundene Halbwertsbreite bei allen p -Werten als gleich angesetzt. Es ist dann die Zahl m_1 für die verschiedenen p verschieden. Durch die punktierte Linie ist die Breite gekennzeichnet, die 200 bei gleichem η wie 444 haben müßte. Man sieht, daß diese Breite nur bei $p = 1$ erreicht wird, wie es auch sein muß. Für alle anderen p -Werte ist bei Vorliegen der oben definierten prismatischen

1) Z. Krist. 74, 147. 1930.

Gestalt die Breite von $|200|$ kleiner als die von 111 . Das bedeutet, daß die Teilchen eine derartige Gestalt nicht besitzen können. Stellt man ähnliche Betrachtungen für den Fall prismatischer Form mit $m_1 \neq m_2 \neq m_3$ an, so kommt man zu einem ganz ähnlichen Resultat. Das bedeutet, daß die Würzelflächen offenbar als Begrenzungsflächen hier nicht vorkommen. Es ist also zur Beschreibung der Teilchenform ein anderes Koordinatensystem zu wählen.

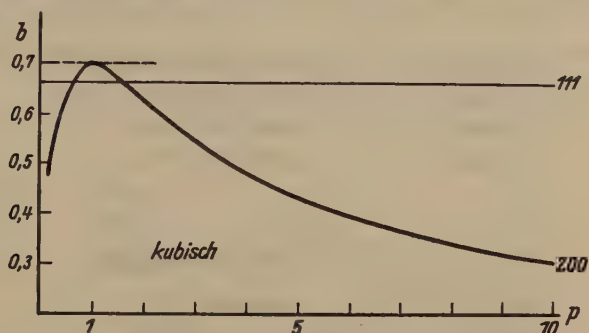


Fig. 1. Abhängigkeit der Breite b der Interferenz $|200|$ von dem Verhältnis p der Kantenlängen der prismatisch gedachten Teilchen bei konstanter Breite von $|111|$.

Wir führen zunächst ein tetragonales Achsensystem ein, indem wir die Achsen in den Richtungen 110 , $1\bar{1}0$ und 001 legen. Dann müssen wir unsere Vergleichsflächen wie folgt neu indizieren:

Kubisches System		Tetragonales System
Die 111 -Fläche	wird	201 ($= 021$)
Die drei $ 200 $ -Flächen	werden	220 , $2\bar{2}0$ und 002 .

Wir setzen auch hier zur Orientierung eine prismatische Gestalt mit rechteckigem Querschnitt voraus und erhalten

$$\eta = K' \sqrt{\frac{h_1^2 + h_2^2 + 4 \frac{h_3^2}{p^2}}{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}, \quad K' = \frac{1}{2m_1ka'} \quad (8)$$

$$a' = a\sqrt{2}, \quad m_1 = m_2, \quad m_3 = pm_1.$$

Die Rechnung, bei der zu beachten ist, daß 220 mit doppeltem Gewicht eingesetzt werden muß, und die im übrigen ganz wie die erste ausgeführt wird, führt zu dem in Fig. 2 dargestellten Ergebnis:

Man sieht, daß hier in dem Bereiche von $p = 1,0$ bis $1,4$ die Breite von $|200|$ — wir benennen die Flächen der Einfachheit halber auch weiterhin mit den im kubischen System gültigen Symbolen — tatsächlich

größer wird, als sie bei gleichem η wie 444 sein müßte. Jedoch würde die maximal erreichte Breite (etwa 0,71) bei weitem nicht hinreichen, um den experimentellen Befund zu erklären. Es wurde daher abermals das Achsensystem gewechselt und nunmehr ein orthohexagonales Achsenkreuz mit 444 als Basis zugrunde gelegt. In diesem System wird

$$a' = a\sqrt{2}, \quad b = a\sqrt{6}, \quad c = a\sqrt{3}.$$

Die Flächenindizierung ergibt sich aus der nachstehenden Zusammenstellung:

Kubisches System	Orthohexagonales System
444	003, 224, 044
200	222, $\bar{2}22$, 042
220	400, 224, 044

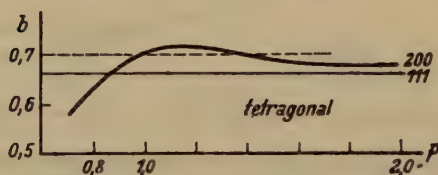


Fig. 2. Abhängigkeit der Breite b der Interferenz $|200|$ von p bei Wahl eines tetragonalen Achsensystems.

Die Ausrechnung ergibt hier das in Fig. 3 dargestellte Resultat. Es wurde aus der Gleichung

$$\eta = K \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{\frac{h_1^2}{4} + \frac{1}{9} \left(\frac{h_2^2}{4} + \frac{h_3^2}{p^2} \right)}{\frac{h_1^2}{2} + \frac{1}{6} (h_2^2 + 2h_3^2)}}, \quad K = \frac{1}{2kam_1} \\ pm_1 = pm_2 = m_3 \end{array} \right\} \quad (9)$$

gewonnen. Es ist allerdings zu beachten, daß sich hier die Breite von 444 aus drei Teilbreiten der Interferenzen von drei verschiedenen Netzebenen zusammensetzt. Man kann also nicht, wie bei den vorhergehenden Rechnungen, einfach für jeden p -Wert ein bestimmtes m_1 ausrechnen, sondern man muß hier m_1 und p so wählen, daß die experimentell gefundene Breite herauskommt. Das geht allerdings bei einem bestimmten p nur mit einem bestimmten m_1 . In der Fig. 3 sind die zu den beiden p -Werten 5 und 3 gehörigen m_1 -Werte (7 und 9) eingetragen.

Man sieht nun aus Fig. 3 deutlich, daß bei Wahl des hexagonalen Bezugssystems tatsächlich die Breite von $|200|$ bedeutend über die von 444 hinausgeht. Es läßt sich auf der Kurve ein Punkt finden, etwa bei $p = 3$, der der für $|200|$ beobachteten Breite (0,96) entspricht. Aus der

ganzen Art der Berechnung ging hervor, wie empfindlich die Breiten von der Wahl des Koordinatensystems und im letzten Falle auch von der Wahl des p - (und damit auch des m_1)-Wertes abhängen, so daß es für die Bestimmung schon fast ausreichend erscheint, die beiden bisher diskutierten Interferenzbreiten allein berücksichtigt zu haben. Diese Ansicht wird bestätigt dadurch, daß die mit dem Wert $p = 3$ und dem zugehörigen Wert $m_1 = 9$ berechnete Breite einer dritten Interferenz, nämlich von 220, fast genau den beobachteten Wert ergibt. Nachstehend sind die gefundenen den beobachteten Werten gegenübergestellt:

Indizes (kubisch)	Breite gefunden	Breite berechnet ($p = 3, m = 9$)
444	0,66	0,64 ₄
200	0,96	0,94 ₅
220	1,07	1,10

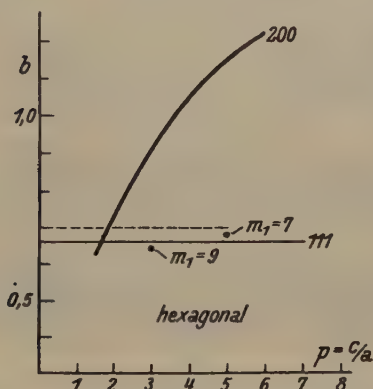


Fig. 3. Abhängigkeit der Breite b der Interferenz $|200|$ von p bei Wahl eines hexagonalen Achsensystems.

Das gefundene Resultat bedeutet offenbar, daß das untersuchte Nickel aus Teilchen besteht, deren Form sich durch ein hexagonales Achsenkreuz beschreiben läßt. Die Hauptbegrenzungsfläche ist die Basis dieses hexagonalen Systems, also kubisch indiziert die 444-Fläche. In Richtung senkrecht auf dieser Fläche haben die Kriställchen die größte Ausdehnung. Aus $m_1 = 9$ und $p = 3$ errechnet sich die Längsausdehnung zu 165 Å. In Richtung der orthohexagonalen a' - bzw. b -Richtung sind die Kantenlängen 45 bzw. 73 Å. Es ist wohl sicher, daß sich die gefundenen Zahlen auch mit einem normalen hexagonalen Achsenkreuz hätten berechnen lassen. Wir wollen und brauchen uns deshalb auch nicht darauf festzulegen, daß wirklich in jedem Teilchen gleichzeitig die a' - und die

bc-Fläche als Begrenzungsflächen auftreten. Man wird vielmehr der Wirklichkeit am nächsten kommen, wenn man von drei- oder sechsseitigen Prismen spricht.

Es ist nun interessant, daß sich die Richtigkeit dieser Berechnungen wenigstens qualitativ aus den Röntgenogrammen entnehmen läßt. In Fig. 4 sind die Diagramme von Nickel reductum, Elektrolytnickel und Elektrolytnickel mit steigenden Mengen *S* wiedergegeben. Man sieht, daß beim reinen Elektrolytnickel die Interferenzen gegenüber denen von Nickel

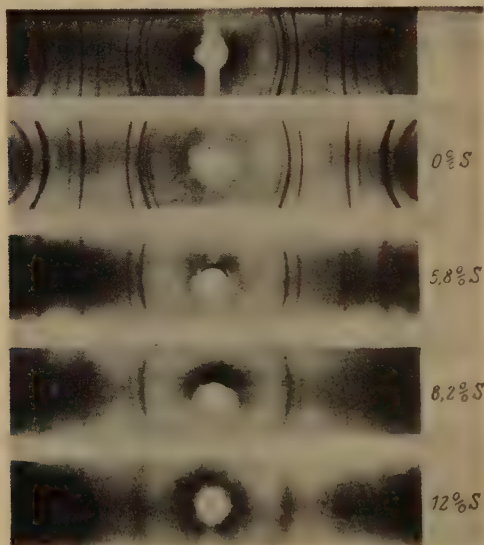


Fig. 4. Röntgenogramme von feinteiligem Nickel mit ausgeprägter Kristallform.

reductum schon schwach verbreitet sind. Die Verbreiterung nimmt dann stark zu, bis schließlich bei dem Ni mit 12% *S* nur noch ein einziges breites Band zu sehen ist, so daß das Diagramm fast das Aussehen eines Flüssigkeits-Diagrammes angenommen hat. Man sieht ferner, daß bei dem reinen Elektrolytnickel-Diagramm die beiden Interferenzen 444 und 200 fast intensitätsgleich sind. Mit zunehmendem *S*-Gehalt nimmt dann die Intensität von 200 relativ zu der von 444 immer mehr ab, bis auf dem Diagramm des Nickels mit 12% Schwefel nur noch die sehr verwaschenen 444-Interferenz vorhanden ist. Diese Erscheinungen werden nun durch den Teilchengrößen- und Teilchenform-Befund ganz zwanglos erklärt. Wir fanden, daß die Teilchen in Richtung senkrecht auf 444 am größten sind. Es sind also die 444-Flächen in allen Teilchen am

häufigsten vertreten, und bei den ganz kleinen Teilchen (*Ni* mit 12% *S*) sind eben nur noch 111-Flächen in genügender Anzahl vorhanden, um gerade noch eine verwaschene Interferenz zustande bringen zu können. Daher nimmt auch die Intensität von 111 relativ zu 200 mit abnehmender Teilchengröße scheinbar immer mehr zu.

Einen anderen Schluß können wir aus der Teilchenform noch ziehen. Als Hauptbegrenzungsfläche tritt hier offenbar die Basis des hexagonalen Elementarkörpers, also die Oktaederfläche des kubischen Elementarkörpers auf. Diese Fläche ist aber in der kubisch flächenzentrierten Translationsgruppe des Nickels die Ebene, in der die Atome in dichtester Packung nebeneinander liegen. Daraus folgt für den Vorgang bei der elektrolytischen Ausscheidung, daß sich offenbar zunächst die Atome dichtest gepackt nebeneinander legen und so Kristallkeime bilden, die aus der 111-Fläche bestehen. Hat ein solcher Keim eine geringe Größe erreicht, so werden die Atome jetzt nicht mehr zur weiteren Ausbildung der Fläche beitragen, sondern sie werden sich auf die Fläche aufsetzen, in Punkten, an denen sie den Anziehungskräften dreier statt zweier Atome ausgesetzt sind. Das bedeutet, daß die Kriställchen sich nun hauptsächlich in der Richtung senkrecht zu 111 ausbilden, also höher werden als breit und dick. Es eröffnet sich somit hier aus der röntgenographischen Bestimmung der Teilchenform und der Begrenzungsflächen ein interessanter Einblick in den Vorgang bei der Elektrolyse.

Zusammenfassung.

1. Das sich aus der Laueschen Rechnung ergebende Verfahren zur Bestimmung von Form und Begrenzungsflächen submikroskopisch kleiner Kristalle wird diskutiert.

2. Es wird als Beispiel eine Bestimmung von Form und Begrenzungsflächen bei einem hochdispersen Elektrolyt-Nickel durchgeführt. Dabei ergibt sich, daß die Teilchen als Hauptbegrenzungsflächen die Oktaederebenen aufweisen und dreimal so lang wie breit und dick sind.

3. Aus der Form- und Begrenzungsflächenbestimmung werden Schlüsse auf den Vorgang der Kristallbildung bei der Elektrolyse gezogen.

Ludwigshafen a. Rh., den 26. Juli 1930.

Forschungslabor. Oppau der I.G. Farbenindustrie A.-G.

Eingegangen am 29. Juli 1930.

16. Stereochemie der Kristallverbindungen.

II. Komplexe Verbindungen AB .

Von

Paul Niggli in Zürich.

(Mit 48 Textfiguren.)

1. Radikalsubstitution unter Wahrung der Systemssymmorphie für A und B .

Die früher¹⁾ betrachteten Verbindungen AB waren dadurch ausgezeichnet, daß sowohl A wie B einatomig war. Es sollen nun Kristallverbindungen AB untersucht werden, bei denen A oder B ein polyatomares Radikal mit Zentralatom ist. Mit andern Worten: In einer der früher besprochenen Verbindungen sei ein Partner substituiert, beispielsweise O durch SO_4 , Cl durch ClO_3 , K durch NH_4 usw. Wir schreiben derartige Verbindungen als $A[BX_n]$ oder $[AX_n]B$. Es sind zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: $[BX_n]$ bzw. $[AX_n]$ bildet eine Bauinsel oder jedes X gehört hinsichtlich der Abstandsverhältnisse mehreren B bzw. A gemeinsam an. In beiden Fällen läßt sich leicht nachprüfen, ob bei gegebenem n geometrisch eine Substitution möglich ist ohne Änderung der Gesamtsymmetrie. Vollständig systemssymmorph würden wir eine Kristallverbindung dieser Art nennen, wenn A und B systemssymmorph Lagen einnehmen und die X -Atome diese Symmetrie nicht stören. Die Tabellen der zweiten Arbeit geben die möglichen Symmetriebedingungen der Punktlagen systemssymmorpher Baugitter AB , von denen wir auch jetzt wieder ausgehen wollen. Daraus leitet sich, zunächst unter Annahme, das Radikal bilde eine Bauinsel, die Tabelle 4 ab.

Aus der Tabelle 4 ist ersichtlich, daß (Systemssymmorphie für A und B vorausgesetzt) n bzw. m gleich 4 oder 2 im kubischen System nicht auftritt, sondern erst bei hexagonal-rhomboedrischer oder tetragonaler Symmetrie. Der Fall $n = 3$ ist nur in hexagonalen und rhomboedrischen systemssymmorphen Baugittern möglich. Das heißt, wir können nicht ohne Änderung der Punktsymmetrie der Bauelemente im kubischen $CsCl$ -, $NaCl$ -, ZnS - oder Zweidiamantgitter ein Radikal AX_1 , AX_2 , AX_3 bzw. BX_1 , BX_2 , BX_3 als Bauinsel an Stelle von A bzw. B substituieren. Etwas umständlicher

1) P. Niggli, Z. Krist. **74**, 375. In Zukunft als Arbeit II zitiert.

Tabelle 4.
Das Radikal ist als Bauinsel vorhanden.

Typus	n kann ohne Änderung der Gesamtsymmetrie eine der folgenden Zahlen oder eine Kombination dieser sein	Punktsymmetrie für A und B	Gesamtsymmetrie
<i>CsCl</i> -Typus (kubisch) und <i>NaCl</i> -Typus (kubisch)	$\left\{ \begin{array}{l} 4, 6, 12 \\ 4, 6, 12, 24 \\ 6, 8, 12, 24 \\ 6, 8, 12, 24, 48 \end{array} \right.$	T T_d T_h, O O_h	kubisch
<i>Zinkblendetypus</i> (kubisch) und <i>Zweidiamanttypus</i> (kubisch)	$\left\{ \begin{array}{l} 4, 6, 12 \\ 4, 6, 12, 24 \end{array} \right.$	T T_d	
<i>Wurtzittypus</i> (hexagonal)	$\left\{ \begin{array}{l} 4, 3 \\ 4, 3, 6 \end{array} \right.$	C_3 C_{3v}	hexagonal
<i>Rhomboedrischer CsCl</i> - und <i>NaCl</i> -Typus	$\left\{ \begin{array}{l} 4, 3 \\ 4, 3, 6 \\ 2, 6 \\ 2, 3, 6 \\ 2, 6, 12 \end{array} \right.$	C_3 C_{3v} C_{3i} D_3 D_{3d}	rhomboedrisch
<i>Rhomboedrischer Zinkblende</i> - und <i>Zweidiamanttypus</i>	$\left\{ \begin{array}{l} 4, 3 \\ 4, 3, 6 \end{array} \right.$	C_3 C_{3v}	
<i>Tetragonaler CsCl</i> - und <i>NaCl</i> -Typus	$\left\{ \begin{array}{l} 4, 4 \\ 2, 4 \\ 4, 4, 8 \\ 2, 4, 8 \\ 2, 4, 8, 16 \end{array} \right.$	C_4 S_4 C_{4v} C_{4h}, V_d, D_4 D_{4h}	tetragonal
<i>Tetragonaler Zinkblende</i> - und <i>Zweidiamanttypus</i>	$\left\{ \begin{array}{l} 2, 4 \\ 2, 4, 8 \end{array} \right.$	S_4 V_d	

ist die Ableitung einer analogen Tabelle für X -Lagen, die mehreren A oder B gleichmäßig zugeordnet sind. Die in der ersten Tabelle gegebene innere Koordinationszahl α (dort $\alpha = n$) gegenüber einem A oder B bleibt natürlich bestehen; ist jedoch jedes X gegen m A -Teilchen oder gegen m B -Teilchen gleich benachbart, so wird das stöchiometrische Verhältnis $n = \frac{\alpha}{m}$. Nun kann aber m wegen der Gestalt und Symmetrie der

Wirkungsbereiche nicht beliebige Werte annehmen, und es ist einzeln die mögliche Kombination von α und m nachzuprüfen.

Wir können zweierlei Wirkungsbereiche unterscheiden:

1. Wirkungsbereich für die homogenen Gitter A bzw. B (homogener Wirkungsbereich).
2. Wirkungsbereich für das heterogene Baugitter AB , wobei als Zentralkunkte der Wirkungsbereiche sowohl A als B in Frage kommen (heterogener Wirkungsbereich).

Es ist X von mehreren A bzw. B gleichweit entfernt, wenn es auf der Grenze des homogenen Wirkungsbereiches A bzw. B liegt; es ist X von A - und B -Teilchen gleichweit entfernt, wenn es auf denjenigen Grenzflächen der heterogenen Wirkungsbereiche liegt, die zwischen A - und

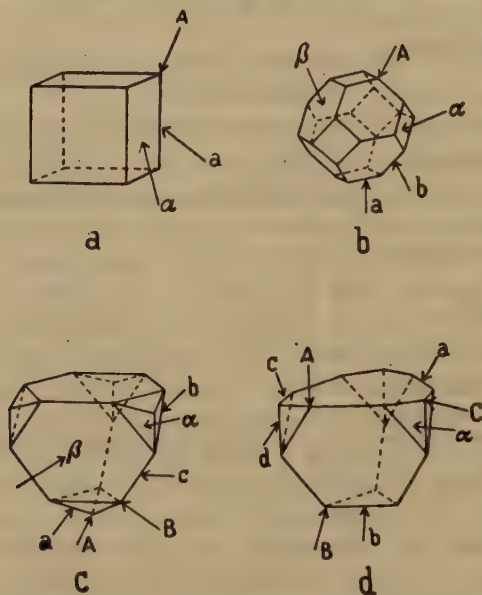


Fig. 4. Heterogene Wirkungsbereiche (um B -Teilchen gedacht). a) für Steinsalzstruktur, b) für $CsCl$ -Struktur, c) für Zinkblendestruktur, d) für Wurtzitstruktur.

B -Teilchen konstruiert wurden, und es ist X sowohl von verschiedenen gleichartigen als auch von ungleichartigen Teilchen gleich entfernt, wenn beide Bedingungen erfüllt sind. Der Raumerfüllung nach ist der heterogene Wirkungsbereich nur ein Teil (d. h. in den betrachteten Fällen von Verbindungen AB die Hälfte) des homogenen Wirkungsbereiches. Wegen der Vertauschbarkeit von A und B genügt es, einen heterogenen Wirkungsbereich, beispielsweise den um ein B -Teilchen, zu betrachten.

Wir haben nun einzeln die Punkte der Begrenzungsfläche der heterogenen Wirkungsbereiche zu betrachten. Ist x die Zahl der X , die um

ein *B*-Teilchen (bzw. *A*-Teilchen) in gleichem Abstände gruppiert sind, und *m* die Zahl homogener Wirkungsbereiche, denen die Punktlage angehört, so resultiert $ABX_{\frac{z}{m}}$ als stöchiometrische Verbindung. Es

kommen somit für eine Reduktion der Zähligkeit von *X* gegenüber der Tabelle 1 nur jene Begrenzungselemente der heterogenen Wirkungsbereiche in Frage, die zugleich dem homogenen angehören.

In den Figuren 1a bis 1d sind die heterogenen Wirkungsbereiche der *NaCl*-, *CsCl*-, Zinkblende- und Wurtzitstruktur gezeichnet und die verschiedenen Begrenzungselemente durch Buchstaben kenntlich gemacht. Folgende Einzelheiten einer von F. Laves durchgeführten Untersuchung seien erwähnt.

NaCl-Typus.

Homogener Wirkungsbereich: Rhombendodekaeder.

Heterogener Wirkungsbereich: Würfel (Fig. 1a).

Beiden Wirkungsbereichen gemeinsam sind die Ecken *A* und die Kanten *a* des Würfels.

Tabelle 2a.

Punktlagen	<i>z</i>	<i>m</i>	Stöchiometrisches Verhältnis	Raumsystem	Nummer
<i>A</i>	4	4	<i>ABX</i>	$\mathfrak{I}_d^2; \mathfrak{I}^2$	I
<i>A</i>	8	4	<i>ABX</i> ₂	$\mathfrak{D}_h^3; \mathfrak{D}^3; \mathfrak{I}_h^3$	II
<i>a</i> (z. T. Mitte)	12	2	<i>ABX</i> ₆	$\mathfrak{D}_h^5; \mathfrak{D}^3; \mathfrak{I}_h^3; \mathfrak{I}_d^2; \mathfrak{I}^2$	III
<i>a</i> (beliebig)	24	2	<i>ABX</i> ₁₂	$\mathfrak{D}_h^5; \mathfrak{D}^3; \mathfrak{I}_h^3$	IV

In I, II und III bilden die *X* unter sich einen Gitterverband (12 *G*, 6 *G*, 8 *G*). Es entstehen besonders ausgezeichnete, ausgeglichene Strukturen, bei denen sich *X* gegenüber *A* ähnlich wie gegenüber *B* verhält. Solche Strukturen werden wir jedoch in erster Linie dann erwarten dürfen, wenn *X* als Bauelement *A* und *B* koordiniert ist, nicht wenn [*AX*_{*n*}] oder [*BX*_{*n*}] an sich Radikalcharakter aufweisen. Der heterogene Wirkungsbereich besitzt keine Flächen, die zugleich dem homogenen Bereich angehören. Die Würfelflächen liegen im Innern des homogenen Wirkungsbereiches. In bezug auf den Bauverband der *X* kommt dem Mittelpunkt der Würfelfläche *a* besondere Bedeutung zu. Derartige Punkte bilden ein 8 *G*-Gitter.

In I, II und III haben wir folgende Koordinationsverhältnisse erster Sphäre:

Tabelle 2b.

	Es ist A umgeben von:	Es ist B umgeben von:	Es ist X umgeben von:
I	6 B und 4 X	6 A und 4 X	4 A und 4 B
II	6 B und 8 X	6 A und 8 X	4 A und 4 B
III	6 B und 12 X	6 A und 12 X	2 A und 2 B

CsCl-Typus.

Homogener Wirkungsbereich: Würfel.

Heterogener Wirkungsbereich: Kombination von Würfel mit Oktaeder derart, daß die Kanten a und b (s. Fig. 1b) gleich lang sind (Kubooktaeder).

Beiden Wirkungsbereichen gemeinsam sind die Ecken A , die Kanten a und die Flächen α (s. Fig. 1b).

Tabelle 3.

Punktlagen	z	m	Stöchiometrisches Verhältnis	Raumsysteme	Zahl der X in der Umgebung von		Bauverband von X	Nr.
					A	B		
A	12	2	ABX_6	$\mathcal{T}_h^1, \mathcal{I}_d^5, \mathcal{I}^1$	12	12	Insel	I
	24	2	ABX_{12}	$\mathcal{O}_h^1, \mathcal{O}_b^6; \mathcal{O}^1; \mathcal{I}_d^1$	24	24	4 G	II
a (z. T. Mitte) (beliebig)	24	2	ABX_{12}	$\mathcal{O}_h^1, \mathcal{O}_b^6; \mathcal{O}^1; \mathcal{I}_h^1; \mathcal{I}_d^1, \mathcal{I}_d^5; \mathcal{I}^1$	12	24	Insel	III
	48	2	ABX_{24}	$\mathcal{O}_h^1, \mathcal{O}_b^6; \mathcal{O}^1; \mathcal{I}_d^1$	48	24	variabel	IV
Mitte	6	2	ABX_3	$\mathcal{O}_h^1, \mathcal{O}_b^6; \mathcal{O}^1; \mathcal{I}_h^1; \mathcal{I}_d^1, \mathcal{I}_d^5; \mathcal{I}^1$	12	6	8 G	V
	12	2	ABX_6	$\mathcal{I}_h^1, \mathcal{I}^1$	12	12	Insel	VI
	24	2	ABX_{12}	$\mathcal{O}_h^1, \mathcal{O}_b^6; \mathcal{O}^1; \mathcal{I}_d^1, \mathcal{I}_d^5$	24	24	Insel	VII
	24	2	ABX_{12}	$\mathcal{O}_h^1, \mathcal{O}_b^6; \mathcal{O}^1; \mathcal{I}_h^1; \mathcal{I}_d^1, \mathcal{I}_d^5; \mathcal{I}^1$	12	24	Insel	VIII
	48	2	ABX_{24}	$\mathcal{O}_h^1, \mathcal{O}_b^6; \mathcal{O}^1; \mathcal{I}_d^1$	24	48	variabel	IX

I, II, VI, VII zeigen Fälle, wo X gegenüber A und B gleiche Koordinationszahl hat. In III, IV, VIII, IX bilden die X besondere komplexe Bauzusammenhänge. Es ist somit für die gegenwärtige Problemstellung besonders Fall V beachtenswert. Hier verhält sich X gegenüber A und B verschieden; die X selber bilden einen Gitterverband. Es ist sehr wohl möglich, daß Fall V sich als besonders symmetrische Anordnung einstellt, wenn ursprünglich A und $[BX_3]$ Bauelemente sind. Fall V ist der Perowskittypus. Die Flächen β und Kanten b liegen im Innern der homogenen Wirkungsbereiche. In bezug auf den Bauverband sind die Mittelpunkte der Flächen β besonders ausgezeichnet; sie bilden 12 G -oder 6 G -Verbände. Hat X diese Lagen, so entstehen gitterhafte Typen ABX_4 bzw. ABX_6 .

Zinkblendetypus.

Homogener Wirkungsbereich: Rhombendodekaeder.

Heterogener Wirkungsbereich: Kombination von Tetraeder mit Rhombendodekaeder derart, daß die Kanten c und b (s. Fig. 4 c) gleich lang sind (Rhombotetraeder).

Beiden Wirkungsbereichen gemeinsam sind die Ecken B , die Kanten b und die Flächen α (s. Fig. 4 c), ferner die Ecken A und die Kanten a .

Tabelle 4.

Punktlagen	z	m	Stöchiometrisches Verhältnis	Raumsysteme	Zahl der X in der Umgebung von		Bauverband von X	Nr.
					A	B		
B	12	3	ABX_4	$\mathfrak{T}_d^2, \mathfrak{T}^2$	12	12	6 G	I
b (Mitte)	12	2	ABX_6	$\mathfrak{T}_d^2, \mathfrak{T}^2$	6	12	Insel	II
b (beliebig)	24	2	ABX_{12}	$\mathfrak{T}_d^2, \mathfrak{T}^2$	12	24	variabel	III
α (Mittellinie)	12	2	ABX_6	$\mathfrak{T}_d^2, \mathfrak{T}^2$	6	12	Insel	IV
α (beliebig)	24	2	ABX_{12}	$\mathfrak{T}_d^2, \mathfrak{T}^2$	12	24	variabel	V
A	4	4	ABX	$\mathfrak{T}_d^2, \mathfrak{T}^2$	4	4	12 G	VI
a	12	3	ABX_4	$\mathfrak{T}_d^2, \mathfrak{T}^2$	12	12	Insel	VII

In den zwei Fällen, in denen X nicht besondere Komplexe bildet, hat X gegenüber A und B gleiche Koordinationszahl. Es sind im Falle I die X isogonal triakistetraedrisch um B gelegen.

Die Kanten c und Flächen β liegen im Innern der homogenen Wirkungsbereiche. Nimmt X die Flächenmitte β ein, so entsteht ein ABX_4 mit dem Bauverband 6 G für X .

Wurtzittypus.

Homogener Wirkungsbereich: Kombination von trigonaler Bipyramide mit hexagonalem Prisma.

Heterogener Wirkungsbereich: Kombination von (positivem Basispedion + negativem Basispedion + trigonaler Pyramide) mit (hexagonalem Prisma) (s. Fig. 4 d).

In untenstehender Tabelle 5 sind von den Strukturen ABX_n , die resultieren, wenn X auf irgendeinem Begrenzungselement des heterogenen Wirkungsbereiches liegt, nur diejenigen angegeben, welche zu heterogenen Baugitterverbänden führen. Weiterhin soll nur bemerkt werden, daß, falls X andere als in dieser Tabelle angegebene Lagen auf den Be-

grenzungselementen annimmt, bloß die stöchiometrischen Verhältnisse ABX , ABX_3 , ABX_6 auftreten können. Vollkommen gitterhafte Zusammenhänge sind für Verbindungen ABX_n , wobei AB für sich Wurtzitstruktur hat, unmöglich.

Tabelle 5.

Punkt- lagen	z	m	Stöchio- metrisches Verhältnis	Raumsystem	Zahl der X in der Umgebung von		Bau- verband der X	Nr.
					A	B		
A und B	9	3	ABX_3	\mathbb{C}_{6v}^4 ; \mathbb{C}_6^6 ; \mathbb{C}_{3c}^4	9	9	Netz	I
a und b	9	3	ABX_3	\mathbb{C}_{6v}^6 ; \mathbb{C}_{3c}^4	9	9	Insel	II
	12	2	ABX_6	\mathbb{C}_{6v}^4	12	12	Insel	III

Aus diesen unvollständig wiedergegebenen Überlegungen geht hervor, daß bei besonderer Lage der X außer dem in Tabelle 4 genannten Zahlenverhältnisse $A : B : X$ andere, niedrigere auftreten können. Indessen entstehen in den meisten Fällen Strukturen, bei denen sich entweder X koordinativ A und B gegenüber gleich verhält, oder bei denen die X unter sich nicht gitterhafte innere Verbände bilden. Im ersten Falle läßt sich aus der Struktur nur schwer oder gar nicht eine Zuordnung der X zu B herauslesen, die von derjenigen zu A einen Vorzug verdient. Man wird daher solche Strukturen erwarten, wenn die ursprüngliche Schreibweise nicht $[BX_n]$, sondern AX_nB lautet. Auf derartige Verbindungstypen kommen wir erst in einer späteren Arbeit zu sprechen. Schließlich wären diese Strukturen als Grenzfall auch denkbar, wenn bei einer an sich heteropolaren Verbindung die Teilchen A und B chemisch wenig voneinander verschieden sind. Wie wir jedoch in dieser Arbeit sehen werden, sind dann oft auch die Abstände d_{AB} und d_A bzw. d_B einander gleich, d. h. es stellt sich eine Doppeldiamantstruktur ein, so daß sich die Ähnlichkeit der koordinativen Absättigung auch auf die A und B erstreckt.

Im zweiten Falle besitzen die X -Verbände gewissermaßen eine innere Feinstruktur, die nicht unmittelbar mit der Radikalbildung $[BX_n]$ bzw. $[AX_n]$ im Zusammenhang steht. Etwas Derartiges wollen wir jedoch im folgenden noch nicht voraussetzen.

Dann bleibt als einziger, für die gegenwärtige Fragestellung interessanter Typus der Perowskittypus übrig.

Auch er wird wegen der Auflösung der Baugruppe $[BX_3]$ sich nur einstellen, wenn A und B eine gewisse Verwandtschaft besitzen. Es bleibt indessen eine verschiedene Koordinationszahl von X gegenüber A und B bestehen. Bei systemssymmorphen Baugittern AB ist es der geometrisch bevorzugte kubische Typus mit $n = 3$ für X .

2. Unter Wahrung des Strukturtypus bedingt die Radikalsymmetrie geringere Symmetrie für die *A*- und *B*-Schwerpunkte.

Die vorangehenden Darlegungen haben gezeigt, daß insbesondere für die kubischen Bautypen nur wenige Möglichkeiten bestehen, bei kleiner Zahl der *X*-Teilchen systemssymorphe Anordnungen aufzubauen. Dies geht auf die hohe Symmetriebedingung der Punktlage *A* und *B* zurück. Wird sie herabgesetzt, so entstehen sofort neue Anordnungsmöglichkeiten unter Wahrung des Gesamtbauplanes. Man kann in diesem Sinne umgekehrt sagen, daß gewisse Radikale eine Herabsetzung der Symmetrie begünstigen.

Die durch die Radikalsubstitution erzeugte Symmetrierniedrigung kann zwei verschiedene Wege einschlagen.

1. Bei niedriger Punktsymmetrie bleibt die Symmetrie des Gesamtteilchenhaufens hoch. Das ist bekanntlich möglich durch eine Art innerstrukturelle Verzwillingung unter Erhöhung der Zahl der Moleküle pro Elementarparallelepiped.

2. Die Gesamtsymmetrie ändert sich, wobei die Zahl der Moleküle pro Elementarparallelepiped nicht besonders stark anzusteigen braucht. In beiden Fällen wird im allgemeinen (was für den zweiten Fall nicht notwendig ist) die Systemssymmorphie verlassen. Wenn es daher gelingt, die neuen Strukturtypen folgerichtig aus den systemssymmorphen, einfachen abzuleiten, wird die singuläre Stellung der letzteren besonders deutlich werden.

Trotz der resultierenden hohen Symmetrie darf man Fall 1 nicht als begünstigt ansehen. Es stehen dabei das Streben nach höherer Gesamtsymmetrie und dasjenige nach kurzperiodischer Parallelwiederholung zueinander im Gegensatz. An und für sich ist eine regelmäßige Wiederholung eines niedrig symmetrischen Motives in vielen verschiedenen, nicht parallelen Stellungen eher weniger verständlich als eine Anordnung, die ohne vielfachen Stellungswechsel niedrig symmetrisch bleibt und eventuell nur zu mikro- bis makroskopischer Verzwillingung führt.

Wir wollen nun einzeln verschiedene, früher behandelte Bautypen von diesem Gesichtspunkte aus betrachten.

In der systemssymmorphen Steinsalzstruktur sind entweder alle *A*- (bzw. *B*-) Teilchen parallel gestellt oder sie besitzen bei holoedrischer Gesamtsymmetrie tetartoedrische Punktsymmetrie. Die Zahl der *A*- (bzw. *B*-) Teilchen ist 4 pro Elementarwürfel. Mit dieser gleichen Teilchenzahl kann aber die Punktsymmetrie auch nur den Charakter einer rhomboedrischen Klasse haben. Es sind dann Teilchen viererlei Stellung entsprechend den viererlei Triglynen vorhanden.

Tabelle 6.

Steinsalzstrukturen von kubischer Gesamtsymmetrie
und rhomboedrischer Punktsymmetrie.

Symmetrie- bedingung für A und B	Mögliche Raumsysteme	Stöchiometrische Verhältnisse $[BX_n]$ bei Ausbildung von Bauinseln (Alle X dabei strukturell gleichwertig)
C_3	$\mathfrak{T}^1, \mathfrak{T}^4$	$[BX], [BX_3]$
C_{3v}	\mathfrak{T}_d^4	$[BX], [BX_3], [BX_6]$
C_{3i}	$\mathfrak{T}_h^2, \mathfrak{T}_h^6$	$[BX_2], [BX_6]$
D_3	\mathfrak{D}^2	$[BX_2], [BX_3], [BX_6]$
D_{3d}	\mathfrak{D}_h^4	$[BX_2], [BX_6], [BX_{12}]$

Die Kombination einer 4 + 3 zähligen Punktlage ergibt, sofern wir die Motive BX_n bzw. AX_n in beiden Punktlagen als gleichwertig voraussetzen, keine neue einfache Verhältnisse, da die einzähligen Punktlagen immer kubische Symmetrie besitzen müssen.

Bei größerer Periode (doppeltes a , achtfaches Volumen) kommen bereits 32 A - bzw. B -Teilchen pro Elementarwürfel vor in 32 (oder flächenzentriert 8) verschiedenen Stellungen. Das ist schon eine recht komplexe innere Verzwilligung, die kaum eine große Rolle spielen wird. In der $CsCl$ -Struktur sind ein A - bzw. B -Teilchen pro Elementarwürfel vorhanden; deren Symmetriebedingung muß daher stets kubisch sein. Bei doppelter Periode kommen acht A - bzw. B -Teilchen im Elementarwürfel vor. Sind alle A - bzw. B -Teilchen unter sich gleichwertig, so werden sie eine rhomboedrische oder kubische Symmetrie aufweisen.

Tabelle 7.

$CsCl$ -Struktur von kubischer Gesamtsymmetrie
bei verdoppelter Würfelkantenlänge

(8 Moleküle im Elementarkubus).

A , B und X jeweils unter sich strukturell gleichwertig.

Symmetrie- bedingung für A und B	Mögliches Raumsystem	Stöchiometrisches Verhältnis $[BX_n]$ bei Ausbildung von Bauinseln
C_3	\mathfrak{T}^5	$[BX], [BX_3]$
C_{3i}	\mathfrak{T}_h^7	$[BX_2], [BX_6]$
T	\mathfrak{T}_d^5	$[BX_4], [BX_6], [BX_{12}]$
O und T_h	\mathfrak{D}_h^6	$[BX_6], [BX_8], [BX_{12}], [BX_{24}]$

Zinkblende- und Wurtzittypus brauchen wir aus folgenden Gründen kaum eingehender in Betracht zu ziehen. Mit wenigen Ausnahmen wird ein Komplex AX_n bzw. BX_n gegenüber A oder B allein abstandsvergrößernd wirken. Dann muß aber nach den früher gefundenen Gesetzmäßigkeiten der Zinkblendetypus völlig zugunsten des $CsCl$ - und Steinsalztypus zurücktreten. Da Zinkblende die einzige, ausgesprochen hemimorphe Struktur AB ist, erweist sich das Fehlen typisch hemimorpher Ausbildung bei noch relativ einfachen Verbindungen $A[BX_n]$ als eine notwendige Folge der in der früheren Arbeit gefundenen Gesetzmäßigkeiten.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, daß die einfacheren unter den komplizierteren kubischen Strukturen des $NaCl$ - und $CsCl$ -Typus durchwegs rhomboedrische Baumotive führen. Betrachten wir daher die Deformation dieser Typen zur rhomboedrischen Gesamtsymmetrie, so erhalten wir auch die Grundmotive bei Beibehaltung kubischer Gesamtsymmetrie. Es ist im letzteren, durch besondere Metrik ausgezeichneten Fall lediglich die Möglichkeit einer inneren Verzwillingung nach den vier Trigynrichtungen in Betracht zu ziehen. Für die rhomboedrische Symmetrie unterscheiden sich aber Steinsalz- und $CsCl$ -Struktur nicht prinzipiell voneinander. In beiden Fällen lassen sich Rhomboeder bilden, die so beschaffen sind, daß in einfachen Rhomboedern der A -Teilchen das Zentrum Schwerpunkt eines B -Teilchens ist. Tritt keine Deformation ein, so ist bei Steinsalzmeterik $\alpha = 60^\circ$, bei $CsCl$ -Metrik $\alpha = 90^\circ$. Es genügt somit, formal von einem $CsCl$ -Typus in rhomboedrischer Auffassung auszugehen, um den Anschluß an beide Strukturen zu bekommen.

Es gibt aber noch eine zweite einfache Deformationsmöglichkeit kubischer Strukturen; das ist diejenige, welche zur tetragonalen Symmetrie führt. Hier unterscheiden sich $NaCl$ - und $CsCl$ -Struktur prinzipiell voneinander; doch kann bekanntlich jedes dem Schwerpunkte nach innen-zentrierte tetragonale Gitter als allseitig flächenzentriertes dargestellt werden. Daraus folgt: Schließt sich ein Teil der Strukturen $A[BX_n]$ bzw. $B[AX_n]$ unmittelbar an die systemssymmetrischen Strukturen AB an, wobei die Substitution eines Radikals Deformation hervorrufen kann, so werden durch Untersuchung weniger rhomboedrischer und tetragonaler Strukturen alle einfachen diesbezüglichen Verhältnisse gefunden. Weitere Deformationen können natürlich noch zu niedrigerer (rhombischer, monokliner, trikliner) Symmetrie führen.

Zur Zeit ist nur umfangreiches Material über Verbindungen $A(BX_2)$, $A(BX_3)$, $B(AX_4)$ und $A(BX_4)$ bekannt. Die Diskussion wird zeigen, daß wir die beobachteten Strukturen und deren Verteilung auf die einzelnen Verbindungen formal als Deformationsstrukturen AB leicht verstehen können

3. Verbindungen $A(BX_2)$.

Die einfache Gestalt des Bauelementes XBX ist durch das Schema der Fig. 2 gegeben. Inselartiger Charakter dieses Radikals sei vorausgesetzt. Bleibt die Symmetriebedingung für B rhomboedrisch oder tetragonal, so kann in diesem Falle X nur auf der durch B gehenden Hauptachse liegen, da andere in bezug auf B zweizählige Punktlagen nicht auftreten.

a) Rhomboedrische Symmetrie. Der allgemeine Bauplan ist durch die Fig. 3 gegeben.

Ist $\alpha = 60^\circ$, so können vier Rhomboeder mit nicht paralleler Triglyrenrichtung zu einem kubischen Elementarparallelepiped zusammengesetzt werden, das in bezug auf A und B dem Steinsalztypus entspricht.



Fig. 2. Schema des Bauelementes XBX .

Ist $\alpha = 90^\circ$, so liegt, wenn wir nur A und B berücksichtigen, gewöhnliche kubische Metrik vor ($CsCl$ -Typus). Acht Rhomboeder können zu kubischer Gesamtsymmetrie verzwilligt sein.

Ist $\alpha = 109^\circ 28' 16,4''$, so würden sich in bezug auf A oder B innenzentrierte kubische Gitter konstruieren lassen.



Fig. 3. Rhomboedrischer Bauplan der Verbindungen $A(BX_2)$.

Folgendes läßt sich von vornherein vermuten: Ist das Radikal XBX gegenüber B abstandsvergrößernd, so wird das Rhomboeder, ausgehend vom kubischen Idealfall in Richtung der Hauptachse, die zugleich Längsachse des Radikals ist, verlängert werden. Winkel $\alpha > 90^\circ$ werden also kaum erwartet werden dürfen. Erhaltung kubischer Metrik wird nur in den Sonderfällen nicht auszuschließen sein, in denen die Verbindungsstrecke $X-B-X$ relativ klein ist. Im übrigen wird durch das gegenseitige Verhalten der Anziehung und Abstoßung die spezielle Metrik bedingt. Die Erfahrung bestätigt dies vollkommen.

Von den Trihalogeniden und verwandten Verbindungen sind Strukturen bekannt, die diesem einfachsten Fall angehören: Typus $F51$ nach Ewald-Hermann. Es sind $Na(FHF)$, $Cs(ClJCl)$, $Ca(NCN)$, $Na(NNN)$. Die Dilatation in Richtung der Hauptachse kommt dadurch deutlich zum Ausdruck, daß die kürzeste Verbindungslinie AB

nicht in dieser Richtung, sondern in den rhomboedrisch angeordneten Richtungen $[\bar{1}11]$ liegt. Dadurch wird für AB gitterartiger Zusammenhang trotz der Dehnung gewährleistet. Drei Fundamentalgrößen müssen jetzt in ihren gegenseitigen Beziehungen berücksichtigt werden:

1. Kürzeste Abstände d_A bzw. d_B ; beide sind der hohen Symmetrie wegen gleich groß,
2. und 3. kürzester Abstand d_{AB} und Abstand d_{BX} .

Sehr spitze Rhomboeder können offenbar nur entstehen, wenn A und B relativ kleine Anziehungs- und Abstoßungsabstände bedingen.

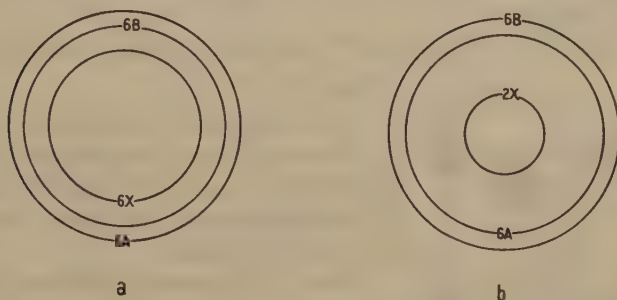
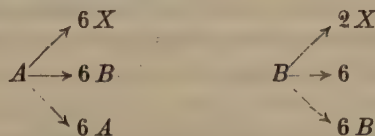


Fig. 4. Nachbarschaftsbild für $Na(HF_2)$.

a) Nachbarschaft um Na , b) Nachbarschaft um H .

Dann wird jedoch der Zusammenhang $A—A$ bzw. $B—B$ ein netzartiger (Na - und Ca -Verbindungen mit H_2F , N_3 , CN_2).

Die Koordinationsschemata lauten



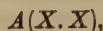
Das Verhältnis der Abstände geht aus Fig. 4 für $Na(FHF)$ hervor.

Die Absolutgröße d_{AB} beträgt für

$$\begin{array}{ll}
 Na(FHF) & d_{AB} = 3,06 \text{ \AA} \text{ bei } \alpha = 40^\circ 2', \\
 Na(NNN) & d_{AB} = 3,29 \text{ \AA} \text{ bei } \alpha = 38^\circ 43', \\
 Ca(NCN) & d_{AB} = 3,19 \text{ \AA} \text{ bei } \alpha = 43^\circ 50'.
 \end{array}$$

Bei gleichartigen, aber an sich größeren Abständen d_A bzw. d_B wird gegenüber dem kubischen $CsCl$ -Typ eine geringere, aber doch deutliche Dehnung der Hauptachse stattfinden. So erhalten wir für $Cs(ClJCl)$ $d_{AB} = 4,18 \text{ \AA}$ bei $\alpha = 70^\circ 42'$.

Es mag übrigens, obgleich wir die Verbindung AB_2 in einer besonderen Arbeit betrachten wollen, jetzt schon von Interesse sein, die Strukturen vom Pyrittypus mit den genannten zu vergleichen. B ist hier nur durch den Schwerpunkt $S-S$ markiert; wir können derartige Verbindungen in Analogie schreiben:



wo . dem B -Teilchen entspricht. $A \rightarrow .$ ist von der Größenordnung 2,7 bis 3,4 Å (der halbe Abstand $X-X$ beträgt zirka 4 Å). Das Rhomboeder behält mit 60° die kubische Metrik und ergibt durch innere Verzwillingung in vier verschiedenen Stellungen echte Steinsalzstruktur mit $d_{AB} = d_A$.

Hierher gehören:

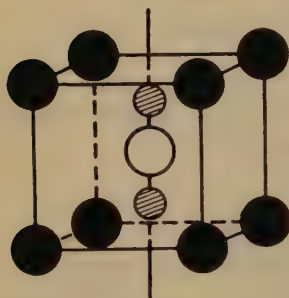
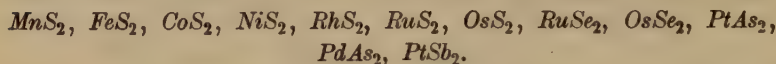


Fig. 5.

Tetragonaler Bauplan $A(BX_2)$.

b) Tetragonale Symmetrie. Liegt B im Zentrum eines tetragonalen Parallelepipeds um A , so ist für die Schwerpunkte AB kubische Metrik vorhanden, wenn $a:c = 1:1$ ($CsCl$ -Typus).

Bildet A ein innenzenriertes Parallelepiped mit $a:c = 1:\sqrt{2}$, und liegt darauf bezogen B in $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ und $[0 0 \frac{1}{2}]$, so tritt hinsichtlich AB die Metrik eines $NaCl$ -Typus auf.

Bilden die A -Teilchen ein einfaches tetragonales Gitter, so ist AB nur Baugitter zwischen $a:c = 1:\sqrt{\frac{2}{3}}$ und $a:c = 1:\sqrt{2}$. Hierbei sind die acht $[111]$ -Richtungen kürzeste Bindungsrichtungen; zu ihnen kommen im Grenzfall $c = 0,8164$ zwei $[001]$ -Richtungen, im Grenzfall $c = 1,414 \dots$ vier $[100]$ -Richtungen.

Ist A , auf das Elementarparallelepiped bezogen, eine einzählige Punktlage, so muß es tetragonale Punktsymmetrie aufweisen, ebenso B . Dann müssen (Bauinseln vorausgesetzt) die XBX notwendigerweise ihre Schwerpunkte auf einer Hauptachse haben (Fig. 5).

Das ist normalerweise eine strukturell ungünstige Anordnung, da dann die Gruppen XBX kettenartig aneinander gereiht sind. Es verwundert daher nicht, daß sich bei inselartigem Charakter von XBX durchwegs ein kompliziertes Bauschema mit horizontaler Achse XBX einstellt. Es ist dies bereits mit der maximalen Punktsymmetrie V_d für B möglich, wobei die Radikalachse abwechselnd nach der einen oder anderen horizontalen Diagonale gerichtet ist. Für A kann noch tetragonale Sym-

metrie vorhanden sein. So resultiert der Typus $F52$ nach Ewald-Hermann als weitaus wahrscheinlichster tetragonaler Deformationstypus $A(XBX)$ von $CsCl$. Daß hierbei die c -Achse (der Zelle, von der vier ein innen zentriertes Elementarparallelepiped, acht ein allseitig flächenzentriertes ergeben) verkürzt bzw. die Basisfläche gedehnt wird ($a' : c'$ der Einzelzellen = zirka $1 : 0,84$), ist folgerichtig.

Gegenüber dem $Na(FHF)$ -Typus hat sich folgendes geändert:

Die Koordinationszahlen von A gegenüber B und von A gegenüber X sind gleich acht geworden, während die einfachen Zusammenhänge $A-A$ und $B-B$ kettenartigen Charakter aufweisen. Längs dieser Ketten sind, wie Fig. 6 zeigt, die Abstände $A-A$ nunmehr wenig größer als der Abstand d_{AB} . Daraus geht in Analogie zu den Erfahrungen bei den

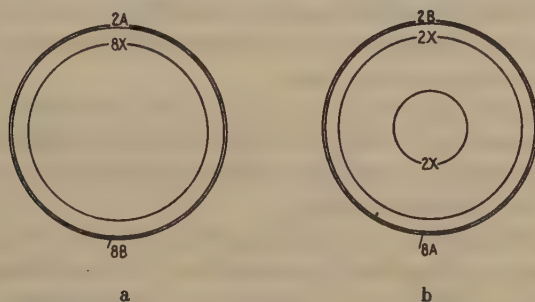


Fig. 6. Nachbarschaftsbild für $K(HF_2)$. a) Nachbarschaft um K , b) Nachbarschaft um H .

einfachen Typen AB hervor, daß Ersatz des Na durch ein abstandsvergrößerndes Kation den Umschlag in den neuen Typus erzeugen kann. In der Tat kristallisieren so $K(FHF)$ statt $Na(FHF)$ und KN_3 statt NaN_3 . In manchen Beziehungen analogen Grundplan finden wir bei $Ti(O.O)$; doch kommen wir bei Besprechung der Typen AB_2 darauf zurück.

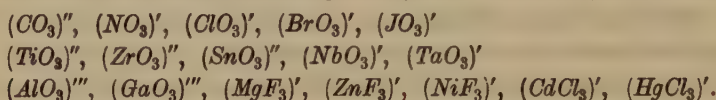
Schließlich ist zu beachten, daß bei einem B , das A analog ist, eine völlige Auflösung des Komplexes XBX auftreten kann. Von den rhomboedrisch oder tetragonal möglichen, leicht ableitbaren Typen sei nur der im Chalkopyrit $Fe(SCuS)$ verwirklichte erwähnt, mit Netzen A_4 und B_4 und d_{AX} nahezu gleich d_{BX} . Es ist ein deformierter $CsCl$ -Typus, wobei die S -Atome von Cu und Fe zusammen tetraederartig umgeben sind; die Analogie mit Zinkblende ist nur als Konvergenzerscheinung zu bewerten.

Wir sehen somit, daß die bekannten Strukturen $A(XBX)$ durch Deformation aus den Haupttypen AB hervorgehen, wobei der Grad der Deformation durch die Baugruppensymmetrie und den Charakter der anziehenden und abstoßenden Kräfte bedingt wird.

4. Verbindungen $A(BX_3)$.

Bedeutend zahlreicher sind die Beobachtungen über das Verhalten der Verbindungen $A(BX_3)$. Sie bilden deshalb eine in sich geschlossene Gruppe, weil das Radikal (BX_3) ausgesprochen trigyrischen bzw. pseudo-trigyrischen Bau aufweist.

Rhomboedrischer Bau der kleinsten Zellen ist daher weit verbreitet. Es sind Strukturen von Verbindungen folgender Radikale (BX_3) bekannt:



Sehr eingehend hat W. H. Zachariasen¹⁾ diese Verbindungen vom Standpunkt der Radienquotienten diskutiert. Da schon unsere Arbeit über die einfachen Verbindungen AB gezeigt hat, daß sich alle derart gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch ohne Radienaufteilung formulieren lassen, können wir uns kurz fassen.

Ausgangspunkt braucht nur der $CsCl$ -Typus zu sein; die Beziehungen zum $NaCl$ -Typus ergeben sich bei kleinerem α der Ausgangszelle (α dieser rhomboedrischen Zelle $= 90^\circ$ bei $CsCl$ -Typus kubischer Metrik, $\alpha = 60^\circ$ bei $NaCl$ -Typus kubischer Metrik).

Die Radikale können wir so gruppieren, daß wir die hypothetische Elektronenzahl zur Klassifikation verwenden, die das Zentralatom B annehmen würde, wenn X zum Edalgastypus ergänzt wird.

Wir erhalten dann:

Einwertige Radikale:

a)	(NO_3)	(ClO_3)	(BrO_3)	(JO_3)	
	2	12	30	48	Zahlen der 2. Nebenreihe
b)	(NbO_3)	(MgF_3)			
	36	40			Zahlen der Hauptreihe
c)		(ZnF_3)	$(CdCl_3)$	$(HgCl_3)$	
		28	46	78	Zahlen der 1. Nebenreihe
d)	(NiF_3)				
	26				Zahl einer Komplettierungsreihe.

Zweiwertige Radikale:

e)	(CO_3)		Zahl der 2. Nebenreihe (siehe darüber Arbeit über Verbindungen AB)
	2		
g)	(TiO_3)	(ZrO_3)	Zahlen der Hauptreihe
	48	36	
h)	(SnO_3)		Zahl der 1. Nebenreihe.
	46		

1) W. H. Zachariasen, Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxiden und Verbindungen ABO_3 . Skr. Akad. Oslo 1928, No. 4.

Dreiwertige Radikale:

- i) (AlO_3) Zahl der Hauptreihe
40
- f) (GaO_3) Zahl der 1. Nebenreihe.
28

Für die wichtigeren Radikale seien noch die Gesamtelektronenzahlen angegeben:

Gesamtzahlen der äußeren Elektronen für Radikale (BX_3).

Elektr.-Zahl	32	40	42	48	58	60	66	76	78
einwertig	(NO_3)	(MgF_3)	(ClO_3)	—	(ZnF_3)	(BrO_3)	(NbO_3)	(CdF_3)	(JO_3)
zweiwertig	(CO_3)	—	(SO_3)	(TiO_3)	—	—	(ZrO_3)	(SnO_3)	—
dreiwertig	(BO_3)?	(AlO_3)	(PO_3)	(SeO_3)?	(GaO_3)	(AsO_3)?	—	—	(SbO_3)

Ein Vergleich der Abstände d_{AB} für die bekannte Reihe der K - und Ca -Verbindungen mit den Abständen d_{KJ} in KJ und d_{CaTe} in $CaTe$ möge folgen:

$$d_{KJ} = 3,53 \text{ \AA} \text{ in } KJ$$

$$K \dots (MgF_3) \quad (NiF_3) \quad (ZnF_3) \quad (NbO_3) \quad (ClO_3) \quad (BrO_3) \quad (JO_3)$$

$$d_{AB} \quad 3,46 \quad 3,54 \quad 3,47 \quad 3,47 \quad \text{ca. } 3,6 \quad 3,69 \quad 3,86 \text{ \AA}$$

$$d_{CaTe} = 3,47 \text{ \AA} \text{ in } CaTe$$

$$Ca \dots (CO_3) \quad (TiO_3) \quad (SnO_3) \quad (ZrO_3)$$

$$d_{AB} \quad 3,24 \quad 3,29 \quad 3,39 \quad 3,46 \text{ \AA}.$$

Daraus ergibt sich:

1. Die Abstände d_{AB} des Radikals BX_3 sind mit $X = \text{Sauerstoff}$ von der ungefähren Größe d_{AB} einfacher Verbindungen AB mit $B = 54$.

2. Sie sind nur wenig vom Zentralatom B abhängig. Gewisse Gesetzmäßigkeiten (wie z. B. relativ kleiner Wert für $B = 36$ oder 46) müssen an größerem Material nachgeprüft werden.

3. Für Strukturbestimmungen genügt es zu beachten, daß für die obigen Verbindungen d_{AB} bis etwa 10% größer sein kann als d_{AB} von $A \rightarrow B(54)$ einfacher Verbindungen.

4. Ist, wie in Trihalogeniden, $X = F$ oder Cl , so wird die Abhängigkeit des Abstandes von X deutlich. Die Abstände steigen bei gleicher Wertigkeit und gleichem Gesamtbau mit zunehmender Elektronenzahl von X an.

5. Aus weiteren Beobachtungen folgt, daß Ersatz von A analog wie in den Verbindungen AB abstandsverändernd wirkt, so sind z. B. d_{AB} für:

	<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>
(NO_3)	2,97	3,25	3,25; 3,75 gemittelt 3,50	3,68

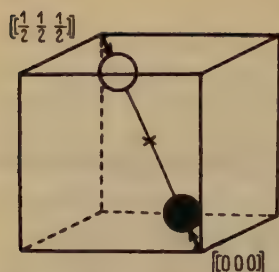


Fig. 7. Die $\text{Na}(\text{ClO}_3)$ -Struktur als deformierte Steinsalzstruktur. Die Pfeile deuten die Verschiebungen der A- und B-Teilchen gegeneinander in Richtung der Trigyre an; das Kreuz markiert die Punktlage $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, für welche A und B zusammenfallen würden.

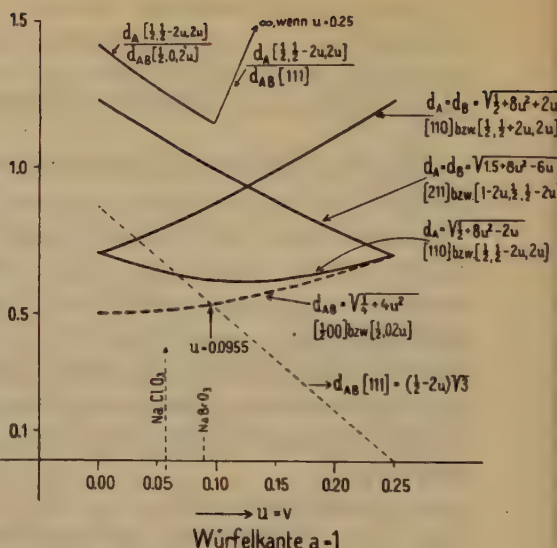


Fig. 8. Umgebungsverhältnisse deformierter Steinsalzstrukturen mit erhaltener kubischer Gesamtmessung in Abhängigkeit von der Verschiebung u der A- und B-Teilchen aus den Lagen im Steinsalzgitter in Richtung der Trigyre.

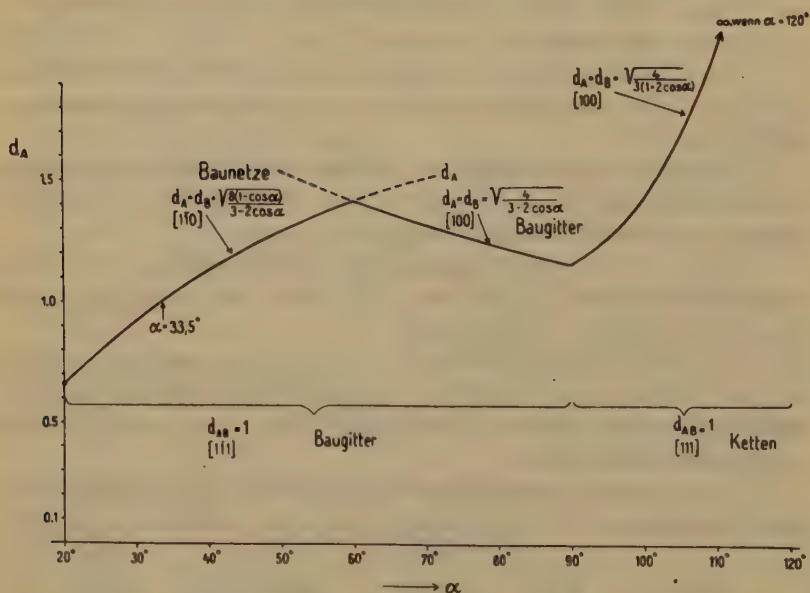


Fig. 9. Abhängigkeit der relativen Teilchenabstände $d_A = d_B$ (bezogen auf $d_{AB} = 1$) vom Polkantenwinkel des Rhomboeders (α).

Aus diesen Abstandsverhältnissen schließen wir¹⁾, daß als Strukturen nur solche in Frage kommen, die in bezug auf das Verhältnis $d_{AB}:d_A$ bzw. d_B zwischen Steinsalzstruktur und $CsCl$ -Struktur vermitteln oder über das Verhältnis in letzterer Struktur hinausgehen. Zinkblendestruktur kann nicht auftreten. Damit läßt sich, ausgehend von der $NaCl$ -Struktur, das Problem geometrisch fassen. Unter Erhaltung der rhomboedrischen Symmetrie lassen sich zwei einfache Wege angeben, die das Verhältnis $d_{AB}:d_A = d_B$ von 1:1,414 (Steinsalzstruktur) gegen 1:1,154 ($CsCl$ -Struktur) hin verändern.

1. Unter Belassung kubischer Gesamtmotrik nähern sich A und B auf den gemeinsamen Trigynen (siehe Fig. 7). Wenn hierbei beide Schwerpunkte um gleiche Beträge von den bei Steinsalzstruktur besetzten Punkten sich verschieben, bleiben die Umgebungsverhältnisse $A-A$ denen von $B-B$ gleich.

In Fig. 8 sind die Veränderungen in Abhängigkeit von den Koordinaten $[u u u]$ angegeben, die dem Punkt zukommen, der an Stelle von $[0 0 0]$ tritt. Gleichzeitig wird dann $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ durch $[\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}-u]$ ersetzt. Bei $u = \frac{1}{4}$ fallen natürlich A und B aufeinander. Die Symbolisierung der Richtungen $A \rightarrow B$ bzw. $B \rightarrow A$ ist auf den Würfel bezogen. Die Würfelkante a ist = 1 gesetzt.

Bis zu $u = 0,0955$ bleibt der Verband ein heterogenes Baugitter mit der Koordinationszahl 6. d_{AB} liegt in den Richtungen $\pm [\frac{1}{2}, 0, 2u]$ \curvearrowright . Der kürzeste Abstand d_A gehört den Richtungen $\pm [\frac{1}{2}, (\frac{1}{2}-2u), 2u]$ \curvearrowright an und ist gleichfalls in der Sechszahl vorhanden. Bei $u = 0,0955$ wird d_{AB} der Richtung $[111] = d_{AB}$ der Richtung $[\frac{1}{2}, 0, 2u]$; Koordinationszahl 7. Bei größerem u ist der Abstand d_{AB} in $[111]$ der kleinste (Insel AB).

Daraus ergibt sich, daß von $u = 0$ bis $u = 0,095$ das Verhältnis $\frac{d_A}{d_{AB}}$ vom Werte 1,414 bis gegen 1,154 sinkt, um nachher wieder anzusteigen. Zwischen $u = \frac{1}{10}$ und $\frac{1}{11}$ wird somit das Abstandsverhältnis des $CsCl$ -Typus, jedoch mit der Koordinationszahl 6, erreicht.

2. Dadurch, daß sich das durch B innenzentrierte Rhomboeder A der Steinsalzstruktur als Ganzes deformiert ($\alpha \geq 60^\circ$), verkleinert sich gleichfalls das Verhältnis $\frac{d_A}{d_{AB}}$ unter Belassung von $d_A = d_B$. Fig. 9 zeigt in Abhängigkeit von α , dem Polkantenwinkel des Rhomboeders, die Veränderung von $d_A = d_B$, wenn $d_{AB} = 1$ gesetzt wird. Bis zu $\alpha = 90^\circ$ fällt d_{AB} in die Richtungen $[1\bar{1}1]$ des Rhomboeders; es ist somit ein hetero-

1) Siehe P. Niggli, II.

genes Baugitter AB mit der Koordinationszahl 6 entstanden. Die homogenen Verbände sind nur oberhalb $\alpha = 60^\circ$ Baugitter; bei $\alpha < 60^\circ$ sind sie Baunetze. Völlig gitterhaft bleibt somit der Zusammenhang nur zwischen $\alpha = 60$ und 90° , wobei $\frac{d_A}{d_{AB}}$ von 1,414 auf 1,454 fällt. Bei $\alpha = 90^\circ$ ($CsCl$ -Struktur) ist die Koordinationszahl für $A \rightarrow B = 8$.

Zu den zwei Möglichkeiten einer Änderung im Sinne des Überganges einer $NaCl$ - zu einer $CsCl$ -Struktur kommt als weitere wesentliche diejenige hinzu, die auf einen planaren oder trigonal pyramidalen Bau der Gruppe BX_3 zurückgeht. Liegt B nicht im Schwerpunkt der drei X -Teilchen, so können letztere Mittellagen zwischen A und B einnehmen, eventuell B auch in der Sechszahl umgeben, d. h. je zwei B -Teilchen gleichmäßig angehören. Eine derartig starke Aufspaltung wird jedoch nur dann zu erwarten sein, wenn A und B an sich gleichartig sind, d. h. für sich z. B. metallischen Charakter annehmen können.

Wir haben uns ferner daran zu erinnern, daß unter gewissen Umständen der Steinsalztypus einfacher Verbindungen AB durch den Rotnickelkiestypus ersetzt sein kann. Infolge der rhomboedrischen und trigonalen Symmetrie der Nachbarschaftsbilder von A und B kann dieser Typus auch im Falle von Strukturen $A[BX_3]$ realisiert werden. Schließlich werden alle diese Strukturtypen, da sie durchwegs relativ hohe Symmetrie voraussetzen, während die Zentralteilchen B oft auf edelgasunähnliche Teilchen geringer Eigensymmetrie abgebaut werden, in schwach deformierter rhombischer, monokliner oder trikliner Form zu finden sein.

Daß nun diese Überlegung ein vollständig zutreffendes Bild von den Kristallisationsverhältnissen $A[BX_3]$ vermitteln, sei in Kürze auseinandergesetzt.

Die unter 1) (Seite 245) erwähnte Strukturmöglichkeit ist mit Sicherheit bei $Na(ClO_3)$ und $Na(BrO_3)$ verwirklicht. Nach den neuen Untersuchungen von W. Zachariasen wird für $Na(ClO_3)$ $u = 0,064$ angegeben, während für $Na(BrO_3)$ bei Dickinson, Goodhue sich der Wert $u = 0,09$ befindet. Man erhält demnach für $\frac{d_A}{d_{AB}}$ im Falle des Chlorates den Wert 1,24, im Falle des Bromates den Wert 1,47. Die Lage der Sauerstoffatome ist für das Chlorat $[0,303; 0,592; 0,500]$. Als Verhältnisse $\frac{d_{AX}}{d_{AB}}$ und $\frac{d_{BX}}{d_{BA}}$ berechnet man für diesen Parameterwert $\frac{2,46}{3,38} = 0,73$ und $\frac{1,48}{3,38} = 0,44$ für $Na(ClO_3)$, während für $Na(BrO_3)$ nach der Dickinsonschen Bestimmung sich die Werte 0,66 und 0,43 ergeben. Die neuere

Untersuchung von Zachariasen hat den nicht völlig planaren Bau der BX_3 -Gruppe erweisen können; um ein Na befinden sich drei O -Atome in einem Abstände von $2,455 \text{ \AA}$ und drei weitere O -Atome in einem Abstand von $2,459 \text{ \AA}$, so daß als Pseudokoordinationszahl 6 resultiert. Über die Umgebungen der A - und B -Teilchen orientiert die Fig. 10. Die Absolutwerte der Größen d_{AB} und d_{BX} sind für $Na(ClO_3)$ $3,38 \text{ \AA}$ und $1,48 \text{ \AA}$, für $Na(BrO_3)$ hingegen $3,57 \text{ \AA}$ und $1,54 \text{ \AA}$ (?). Kubisch (mit nicht näher bekannter Struktur) kristallisieren außerdem Modifikationen von $Rb(NO_3)$, $Cs(NO_3)$, $Tl(NO_3)$.

Eine wenig deformierte $CsCl$ -Struktur liegt in folgenden Fällen vor:

$K(BrO_3)$, $Rb(BrO_3)$, $Cs(BrO_3)$ (in Wirklichkeit rhomboedrisch hemimorph, jedoch mit α um 86° nach Zachariasen); $Rb(NO_3)$, $Cs(NO_3)$, $Pt(NO_3)$ (in Wirklichkeit rhombisch, jedoch pseudorhomboedrisch mit α

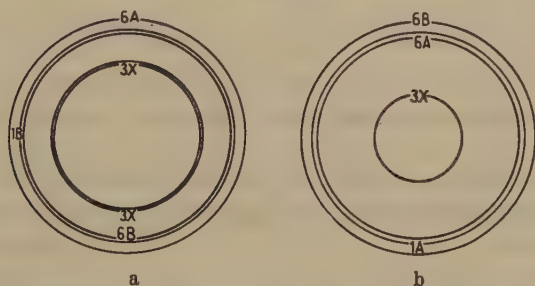


Fig. 10. Nachbarschaftsbild für $Na(ClO_3)$. Die Figur ist für den Idealfall im Sinne von P. P. Ewald und C. Hermann gezeichnet. a) Nachbarschaft für Na , b) Nachbarschaft für Cl .

der kleinsten $CsCl$ -ähnlichen Zelle $\simeq 90^\circ$ nach Zachariasen); $Ag(ClO_3)$, $Ag(BrO_3)$ (in Wirklichkeit tetragonal, jedoch mit $a : c = 1 : 0,93$ bis $1 : 0,94$ nach Haray und in bezug auf A - und B -Atomen innen-zentrierten kleinsten Zellen). Es wird somit $\frac{d_{AB}}{d_A}$ um $1,16$ herum liegen. Bekannt sind folgende Absolutgrößen d_{AB} in \AA .

$K(BrO_3)$	$Rb(NO_3)$	$Ag(ClO_3)$	$Ag(BrO_3)$
3,69 und 4,07	zirka 3,7	zirka 3,8	zirka 3,85.

Eine $CsCl$ -Struktur mit völlig zwischen A und B aufgelöster X -Lage liegt in der Perowskitstruktur vor (siehe Seite 232).

Fast alle hierher gehörigen Substanzen kristallisieren übrigens bei tiefer Temperatur nur angenähert kubisch. Für den Idealtypus gilt

$$\begin{aligned} d_{AB} : d_{AB} : d_B &= 1 : 1,16 \\ d_{AX} : d_{AB} &= 1 : 0,82 \\ d_{BX} : d_{AB} &= 1 : 0,58. \end{aligned}$$

Jedes A ist von acht B , jedes B von acht A in kürzesten Abständen umgeben. Die Koordinationszahlen $A \rightarrow A$ bzw. $B \rightarrow B$ sind 6.

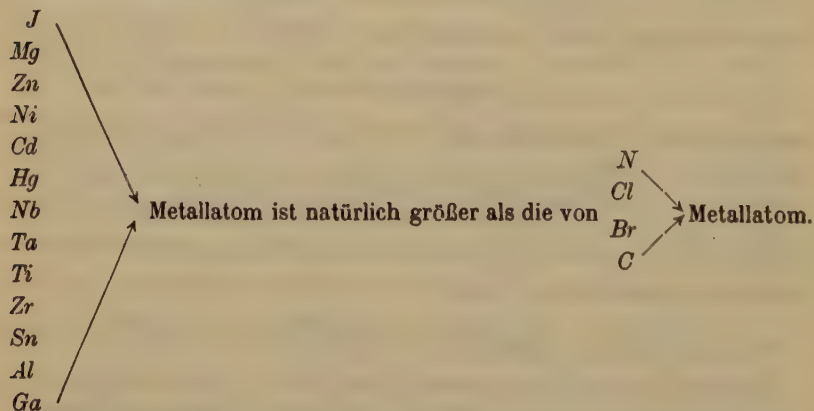
X umgibt A in der 12-Zahl und B in der 6-Zahl.

Hierher gehören:

	$K(JO_3)$	$Rb(JO_3)$	$Cs(JO_3)$	$K(MgF_3)$	$K(ZnF_3)$	$K(NiF_3)$
d_{AB}	3,8; 3,9	3,9	4,0	3,4—3,5	3,5	3,5
d_{BX}	2,2	2,2—2,3	2,3	2,0	2,0	2,0
	$Cs(CdCl_3)$	$Cs(HgCl_3)$	$Na(NbO_3)$	$K(NbO_3)$		
d_{AB}	4,5	4,7	3,3—3,4	3,4—3,5		
d_{BX}	2,6	2,7	1,9—2,0	2,0		
	$Ca(TiO_3)$	$Sr(TiO_3)$	$Ba(TiO_3)$	$Cd(TiO_3)$		
d_{AB}	3,3	3,4	3,4	3,2		
d_{BX}	1,9	1,9—2,0	2,0	1,9		
	$Ca(ZrO_3)$	$Sr(ZrO_3)$	$Ca(SnO_3)$	$Y(AlO_3)$	$La(AlO_3)$	$La(GeO_3)$
d_{AB}	3,4—3,5	3,5—3,6	3,4	3,2	3,2—3,3	3,3—3,4
d_{BX}	2,0	2,0—2,1	2,0	1,8—1,9	1,9	1,9—2,0

Nach Zachariasen kristallisiert $NaJO_3$ perowskitähnlich, jedoch mit $d_{NaO} < d_{JO}$ (2,11 gegenüber 2,98). Kürzester Abstand d_{NaJ} ist zirka 3,5 Å.

Es ist bemerkenswert, daß bis jetzt keine Nitrate, Chlorate, Bromate, Karbonate gefunden wurden, welche im Perowskittypus kristallisieren. Die Verwandtschaft



Der Perowskittypus mit der Auflösung der Baugruppen BX_3 ist daher nur bei Analogie von A und B möglich.

Beim Perowskittypus ist d_A wenig von d_{AB} verschieden (Fig. 11). Besteht nun bei einem sehr kleine Abstände d_{AB} erzeugenden A die gleiche Tendenz zur Auflösung der BX_3 -Gruppe (Kontrapolarisation nach V. M. Gold-

schmidt), so muß sich, damit d_B nicht zu klein wird, ein neuer Strukturtypus einstellen. Das ist der an den Korundtypus anschließende Ilmenittypus. Soweit er bekannt ist, ergibt sich für diesen Typus das Verhältnis $d_{AB} : d_B$ ungefähr als 4 : 4,25 (statt 4 : 4,46 bei Perowskit). Er schließt in gewisser Hinsicht an den NaClO_3 -Typus an, in dem eine

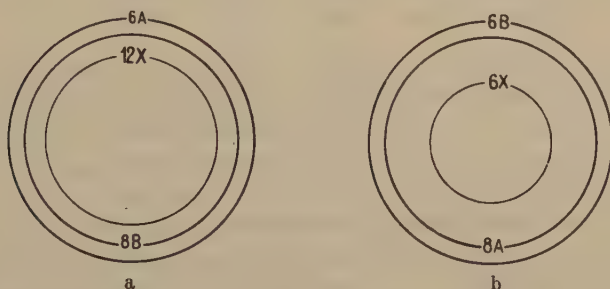


Fig. 11. Nachbarschaftsbild für Perowskit. a) Nachbarschaft um Ca , b) Nachbarschaft um Ti .

völlige Auflösung von BX_3 in $\text{A}-\text{X}_3-\text{B}$ eintritt. Abstandsverkleinernde Teilchen A sind Li , Mg , Fe , Ni , Co , eventuell Mn . In der Tat kristallisieren $\text{Li}(\text{NbO}_3)$, $\text{Mg}(\text{TiO}_3)$, $\text{Fe}(\text{TiO}_3)$, $\text{Ni}(\text{TiO}_3)$, $\text{Co}(\text{TiO}_3)$, $\text{Mn}(\text{TiO}_3)$ im Ilmenittypus mit d_{LiNb} bzw. d_{MgTi} etwa 2,8–2,9 Å statt 3,2–4,7 Å beim Perowskittypus.

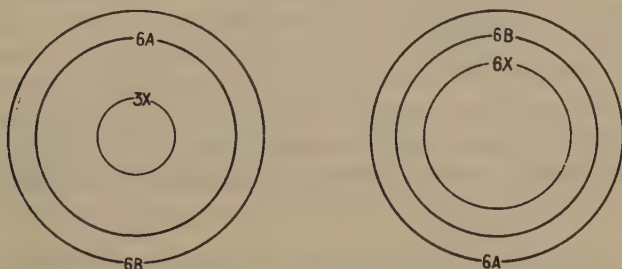


Fig. 12. Nachbarschaftsbild für Calcit. a) Nachbarschaft um Ca , b) Nachbarschaft um C .

Der Seite 245 als 2) bezeichnete Weg, um durch Deformation der Steinsalzstruktur eine Annäherung an die Abstandsverhältnisse $d_{AB} : d_A$ des CsCl -Typus zu erhalten, führt zur Calcitstruktur.

Wir betrachten nur die kleinste Zelle, in der B das Rhomboeder A zentriert. Infolge verschiedener Stellung der X_3 ist es nicht die Elementarzelle, was jedoch für die folgende Überlegung belanglos ist. Der Winkel α

dieser Zelle ist $76-79^\circ$. Aus der Fig. 12 folgt, daß $\frac{d_A}{d_{AB}}$ um 1,25 liegt, d. h. einen ähnlichen Wert wie bei Ilmenit besitzt.

Bekannt sind folgende Daten in Å:

	$Li(NO_3)$	$Na(NO_3)$	$Mg(CO_3)$	$Ca(CO_3)$	$Mn(CO_3)$	$Fe(CO_3)$	$Zn(CO_3)$	$Cd(CO_3)$
d_{AB}	2,96	3,25	2,92	3,24	3,00	3,04	2,93	3,4
d_{BX}	1,25	1,27	1,15	1,24	1,27	1,27	1,15	1,23

$Ni(CO_3)$, $Co(CO_3)$ eventuell $Ag(NO_3)$ und $K(NO_3)$ können im gleichen Typus kristallisieren. Außerdem fand Zachariasen, daß die monoklinen Salze $K(ClO_3)$, $Rb(ClO_3)$, $Cs(ClO_3)$ eine schwach deformierte, calcitähnliche Struktur aufweisen (hier eventuell d_{AB} bedeutend größer, z. B. $3,6-3,7$ Å). Für die Calcitstruktur gelten ungefähr die Schemata der Fig. 12.

Wählt man in der Karbonat- oder Nitratreihe das Kation elektronenreich und abstandsvergrößernd: K , eventuell Rb , Cs bzw. Sr , Ba , Pb , so wird wegen des großen Gegensatzes zwischen dem Zentralatom B mit der Elektronenzahl 2 und dem Kation ein rein gitterhafter Zusammenhang nicht mehr die stabilsten Verhältnisse darbieten; die Abstände d_B sollten ja ganz anderer Art sein als die d_A . Da zugleich B mit der Elektronenzahl 2 leicht deformierbar ist, wird die höhere Symmetrie zugunsten einer solchen, besseren individuellen Anpassung verlassen. Ein analoger Fall ist uns von einfachen Verbindungen AB bekannt. Im Rotnickelkiestypus nähern sich die nicht sehr hochsymmetrischen, abstandskleinen zweiwertigen Elemente der ersten Komplettierungsreihe zu kettenartigen Zusammenhängen. Im Falle der Verbindungen $A^+(NO_3)$ bzw. $A^{++}(CO_3)$ ist analog eine Antirotnickelkiesstruktur zu erwarten, wobei der kettenartige Verband durch die (NO_3) - bzw. (CO_3) -Radikale erfolgt. Das ist die Aragonitstruktur, von der schon P. Ewald und C. Hermann die nahe Beziehung zur Rotnickelkiesstruktur festgestellt haben. In Wirklichkeit ist rhombische, pseudohexagonale Symmetrie vorhanden mit

	$a:b:c$	$a:c$	$\angle 110/1\bar{1}0$
$K(NO_3)$	0,594 : 1 : 0,704	1 : 1,19	$61,2^\circ$
$Ca(CO_3)$	0,623 : 1 : 0,720	1 : 1,15	$63,8^\circ$
$Sr(CO_3)$	0,609 : 1 : 0,724	1 : 1,19	$63,3^\circ$
$Ba(CO_3)$	0,595 : 1 : 0,744	1 : 1,25	$62,2^\circ$
$Pb(CO_3)$	0,610 : 1 : 0,723	1 : 1,18	$62,8^\circ$

statt $a:c = 1 : 1,33$, $\angle 110/1\bar{1}0 = 60^\circ$ im Falle des Rotnickelkiestypus, bei dem $d_B = d_{AB}$ geworden ist.

Die sechs kürzesten $A-A$ -Richtungen zerfallen in $2 + 4$ gleiche, voneinander jedoch wenig verschiedene Richtungen. Die B -Atome bilden

Ketten mit Abständen von der Größenordnung des Abstandes d_{AB} ; die sechs kürzesten Abstände d_{AB} zerfallen in viererlei verschiedene; gewöhnlich sind je drei enger zusammengehörig.

Die Strukturen sind nur unvollständig bekannt; die berechneten Werte können demzufolge lediglich ein ungefähres Bild von den Verhältnissen geben.

	d_A (6)	d_B (2)	d_{AB} (3)	$\frac{d_A}{d_{AB}}$	$\frac{d_B}{d_{AB}}$
$K(NO_3)$	4,42; 4,46	3,24	3,25; 3,75	zirka 1,37	zirka 1
$Ca(CO_3)$	3,9; 4,0	2,86	2,84; 2,96	1,36	zirka 1

Deutlich ist bei $Ca(CO_3)$, das in Calcit- und Aragonitstruktur auftritt, erkennbar, wie das Abstandsverhältnis $\frac{d_A}{d_{AB}} = \frac{d_B}{d_{AB}}$ in Calcit einen Kompromiß zwischen zwei verschiedenen Verhältnissen darstellt (zirka 1,23 statt wie in Aragonit 1,36 und zirka 1). Wegen des Abstoßungsabstandes in $CaCO_3$ können sich im Calcittypus Ca und C nicht so stark nähern wie im Aragonittypus. Im Calcit hat zugunsten höherer Symmetrie ein Ausgleich an sich individuell verschiedener Bestrebungen stattgefunden. Je stärker sich die Verschiedenheit von A und B bemerkbar macht, um so geringer wird die Wahrscheinlichkeit der Calcitstruktur. Aus diesem Grunde fehlt bei Ersatz von Ca durch Sr , Ba , Pb der Calcittypus. Es ist nebenbei interessant, daß vermutlich auch (NH_4) $(CdCl_3)$ Aragonitstruktur (wohl als echte Rotnickelkiesstruktur) aufweist.

Damit ergibt sich ohne Berücksichtigung irgendwelcher Radienquotienten ein einfacher Überblick über die bekannten Strukturen $A[BX_3]$.

Wir haben zwei Verbindungsgruppen zu unterscheiden.

1. $A'(JO_3)$, $A'(NbO_3)$, $A'(B''F_3)$, $A'(B''Cl_3)$, $A''(TiO_3)$, $A''(ZrO_3)$, $A''(SnO_3)$,
2. $A'(NO_3)$, $A'(ClO_3)$, $A'(BrO_3)$, $A''(CO_3)$.

Die erste ist durch engere chemische Ähnlichkeit von A und B (pseudometallischer bis metallischer Charakter) gekennzeichnet. X_3 nimmt daher eine Mittellage zwischen A und B ein. Es sind zwei Strukturtypen bekannt.

a) Ilmenittypus bei kleinem d_{AB} mit $\frac{d_A}{d_{AB}} > 1,16$.

b) Perowskittypus bei größerem d_{AB} mit $\frac{d_A}{d_{AB}}$ ungefähr = 1,16,

also wie bei $CsCl$.

Die Grenze liegt in Abhängigkeit von A bei ungefähr $d_{AB} = 2,9\text{--}3,2 \text{ \AA}$.

Die Glieder der zweiten Verbindungsgruppe haben unter sich gemeinsam, daß infolge der Verschiedenheit von A und B das Radikal $[BX_3]$ stets eine typische Bauinsel bildet, auch wenn sie nicht planar ist (die Kontrapolarisation scheint nur bei ClO_3 und BrO_3 stärker wirksam zu sein). Für diesen Typus gelten unmittelbar die Seite 245 und 246 mitgeteilten geometrischen Überlegungen. Es ergeben sich verschiedene Möglichkeiten der Deformation vom $NaCl$ - zum $CsCl$ -Typus, die zu genau gleichen Abstandsverhältnissen führen können. Die Folge davon ist eine sehr ausgesprochene Polymorphie, so daß es im Prinzip wohl möglich ist, ein und dieselbe Substanz in allen direkt ableitbaren Typen kristallisiert vorzufinden. Gerade das zeigt, daß nur die Verhältnisse $d_A : d_B : d_{AB}$ wesentlich bestimmend sind. Zwischen $NaCl$ - und $CsCl$ -Typus vermitteln in bezug auf die Abstandsverhältnisse $Na(ClO_3)$ -Typus und Calcit- bzw. monokliner $K(ClO_3)$ -Typus.

d_{AB} nimmt (soweit bekannt) beim Calcittypus mit

$$\frac{d_A}{d_{AB}} = \frac{d_B}{d_{AB}} = \text{zirka } 1,25$$

Werte von $d_{AB} = 2,9\text{--}3,3 \text{ \AA}$ an, beim $NaClO_3$ -Typus mit

$$\frac{d_A}{d_{AB}} = \frac{d_B}{d_{AB}} = \text{zirka } 1,49\text{--}1,47$$

von $d_{AB} = 3,5\text{--}3,6 \text{ \AA}$. Der sehr wenig deformierte $CsCl$ -Typus mit $\frac{d_A}{d_{AB}} = \frac{d_B}{d_{AB}} = 1,46$ stellt sich für d_{AB} -Werte von zirka $3,6 \text{ \AA}$ an ein ($KBrO_3$ -Subtypus und $AgClO_3$ -Subtypus). Das ist neuerdings ein Hinweis darauf, daß sich die beiden Strukturen: $NaCl$ -Struktur und $CsCl$ -Struktur durch das Verhältnis $\frac{d_A}{d_{AB}}$ ziemlich erschöpfend charakterisieren lassen, indem die Betrachtung dieser Größen auch im Falle der $A(BX_3)$ -Strukturen auf die gleichen Gesetzmäßigkeiten führt, die für die einfachen Verbindungen AB Geltung hatten.

In der oben genannten zweiten Verbindungsgruppe fällt zudem die folgende Erscheinung auf. Ist $B = N^{5+}$ bzw. C^{4+} mit der Elektronenzahl 2, so kann bei große Abstände bedingendem A der Gegensatz zwischen $A\text{--}A$ und $B\text{--}B$ so deutlich werden, daß sich eine Antirotnickelstruktur einstellt mit (NO_3) - bzw. (CO_3) -Ketten. Das ist möglich von $A = 18$ an, sofern es sich um Kationen vom Edelgastypus handelt. Damit sind alle Hauptgesetzmäßigkeiten restlos in das gleiche Schema gebracht, das zugleich den Schlüssel zum Verständnis

der Morphotropie der Elemente und der einfachen Verbindungen AB geliefert hat.

Ja dadurch, daß wir es jetzt nicht mit Bauelementen einfachster Art (Einzelatome, atomare Ionen) zu tun hatten, sondern wenigstens zur Hälfte mit Radikalen von oft eigenartiger Elektronenzahl des Zentralteilchens (z. B. 2, 12, 30, 26, usw.) erfolgte der Übergang von den einen Haupttypen zu den andern nicht völlig sprunghaft, sondern auf dem Wege der stufenweisen Deformation. Aus dem gleichen Grunde traten mannigfache Symmetrierniedrigungen ein (tetragonal, rhombisch, monoklin), wobei jedoch der pseudokubische oder pseudorhomboedrische Charakter so weitgehend gewahrt bleibt, daß die wirkliche niedrige Symmetrie neben dem angestrebten Idealplan unwesentlich erscheint. Diese Symmetriherabsetzung ist als ein Sekundäreffekt der Polarisierung aufzufassen. Daß eine derartige Beeinflussung noch bedeutend größere metrische Abweichungen erzeugen kann, zeigen die Typen $A(BX_4)$; aber ein näheres Studium gibt auch hier die Gewißheit, daß tetragonale, rhombische und monokline Symmetrie nicht Primärsymmetrien, sondern nur Deformationssymmetrien sind.

5. Verbindungen $(AX)_2B$ und $A(BX)_4$.

Es ist eine merkwürdige Tatsache, daß einfache heteropolare Verbindungen mit einem Anion $[BX_4]$ so selten kubisch kristallisieren, auch selten tetragonal, häufig aber rhombisch und monoklin. Diese Erscheinung muß sich strukturtheoretisch begründen lassen. Eine frühere Erklärung nahm an, daß das Radikal (BX_4) im allgemeinen selbst eine relativ niedrige Symmetrie besitze und öfters nicht tetraedrischen, sondern planaren Bau aufweise. Mit vollkommen tetraedrisch gebauten (BX_4) ließen sich ja rein geometrisch leicht Strukturtypen konstruieren, die kubische Gesamtsymmetrie ergeben. Diese Annahme hat jedoch nicht den wahren Sachverhalt getroffen. (BX_4) ist vielmehr weit überwiegend tetraedrisch gebaut. Ausgehend von den in dieser neuen Stereochemie der Kristallverbindungen entwickelten Grundsätzen ergibt sich jedoch die beobachtete Sonderrolle der Verbindungen $A(BX_4)$ mit zwingender Notwendigkeit. Außerdem beleuchtet die Diskussion dieser Strukturen erneut die Tatsache, daß viele niedrigsymmetrische Kristallklassen und Raumsysteme keine Selbstständigkeit besitzen, sondern nur als deformiert kubische und hexagonale zu bewerten sind. Die wichtigsten Anionen vom Bau (BX_4) und die zwei einfachsten kationenartigen Radikale (Ammonium, Phosphonium) sind nachfolgend unter Angabe der Elektronenzahlen der Zentralteilchen und der Gesamtelektronenzahl zusammengestellt.

Elektronenzahl der Anionen.

Einwertige				
	(ClO ₄)	(MnO ₄)	(JO ₄)	
Zentrales Teilchen	40	48	46	
Gesamtzahl	50	58	86	
Zweiwertige				
	(SO ₄)	(CrO ₄)	(MoO ₄)	(WO ₄)
Zentrales Teilchen	40	48	36	68
Gesamtzahl	50	58	76	408
Zweiwertige				
	(SeO ₄)	(TeO ₄)	(RuO ₄)	
Zentrales Teilchen	48	46	38	
Gesamtzahl	68	86	78	
Dreiwertige				
	(PO ₄)	(VO ₄)	(AsO ₄)	
Zentrales Teilchen	40*	48	28	
Gesamtzahl	50	58	68	
Vierwertige				
	(SiO ₄)	Kationen		
		(NH ₄)	(PH ₄)	
Zentrales Teilchen	40	40	48	
Gesamtzahl	50	44	49	

Bei gleichen Kationen sind die Abstände d_{AB} für Permanganate nur sehr wenig größer als für Perchlorate, während im allgemeinen in Perjodaten wesentlich größeres d_{AB} auftritt. Gegenüber den Chloraten und Jodaten mit gleichem Kation haben sich die Abstände d_{AB} etwas vergrößert.

Geringe Unterschiede der Abstände d_{AB} zeigen die Sulfate, Chromate, Selenate mit gleichem Kation (geringe Zunahme meist im Sinne der Aufzählung).

Große Abstände d_{AB} haben das (MoO₄)-, (WO₄)- und (RuO₄)-Ion zur Folge.

Da die Abstände d_{AP} , d_{AAs} , d_{AV} in den Phosphaten, Arseniaten und Vanadaten ebenfalls einander ähnlich sind (geringe Zunahme in der Reihe nach rechts hin), kann ganz allgemein gesagt werden, daß die Anionenradikale (BX₄) in zwei Hauptgruppen zerfallen.

1. Zentralatom 10, 18, 28

a) ClO_4 , MnO_4 SO_4 , CrO_4 , SeO_4 b) PO_4 , VO_4 , AsO_4 c) SiO_4

Abstände des Zentralatoms gegenüber dem Kation meist zwischen 2,7 und 4 Å, ähnlich dem Abstand $d_{AB(54)}$ einfacher Verbindungen AB , eher etwas kleiner als bei Verbindungen $A(\text{BX}_3)$ mit gleichem B als Zentralatom.

2. Zentralatom 36, 38, 46, 68 usw.

 JO_4 MoO_4 , WO_4 , TeO_4 , ReO_4

Die Ionen wirken gegenüber denen von 1. abstandsvergrößernd (d_{AB} oft > 4). Das Zentralatom ist metallischer als unter 1. und so dem Kation ähnlicher.

Im Grunde genommen ist dies eine ähnliche Einteilung, wie wir sie für Radikale (BX_3) annehmen mußten, nämlich in die beiden Gruppen: (CO_3), (NO_3), (ClO_3), (BrO_3) einerseits, (JO_3), (TiO_3), (ZrO_3), (SnO_3) und (AlO_3) anderseits. Auf Grund der in dieser Artikelserie entwickelten Anschauungen können wir schließen:

Für die erstgenannten Verbindungen werden Steinsalz- CsCl -Strukturen in Frage kommen, für die unter 2. erwähnten Verbindungen hingegen Typen mit geringem koordinativem Unterschied im Verhalten von A gegenüber A und B .

Nehmen wir nun an, es sei eine echt kubische Steinsalz- bzw. CsCl -Struktur gegeben. Um eines der Teilchen A bzw. B sollen in tetraedrischer Verteilung vier X -Teilchen plaziert werden. Dann ist dies, sofern die Punktsymmetrie kubisch oder rhomboedrisch bleiben soll, nur derart möglich, daß die X -Atome (z. B. die Sauerstoffatome) auf Körperdiagonalen der Würfelteilung liegen (Symmetriebedingungen, Zähligkeiten usw.).

Bei CsCl -Struktur fallen so die X -Teilchen auf die kürzesten Verbindungslinien $A-B$. Eine solche Position der X -Teilchen ist aber sehr ungünstig, da dadurch der Abstand d_{AB} ungebührlich vergrößert wird. Außerdem ergeben sich nur mit acht Molekülen im Elementarparallelepiped, wobei zugleich die A und B unter sich ungleichwertig sind, symmetrisch richtige Strukturen. Bei Steinsalzstruktur liegen scheinbar die Verhältnisse besser. Allein eine nähere Betrachtung zeigt, daß zwei Effekte geometrischer Art den Aufbau mit Gruppen (BX_4) stark stören. Je größer der Abstand d_{BX} , um so mehr nähern sich jeweiligen vier X -Atome einem der $\left[\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{smallmatrix} \right]$ -Punkte. Läge X in der Mitte zwischen A und B des zweitkleinsten Abstandes, so würden die vier X zusammengefallen sein.

Es werden somit zwischen den X -Atomen stark abstoßende und deformierende Kräfte auftreten müssen; nur wenn d_{BX} viel kleiner als

d_{AX} ist, wird überhaupt eine kubische Steinsalzstruktur dieser Art verständlich. Dem wirkt nun wieder entgegen, daß jedes A von 12 X umgeben ist, die bei kleinem Abstand d_{BX} ausgesprochen tetraedrisch-pentagondodekaedrische Anordnung aufweisen. Ein solches von der isogonalen, rhombendodekaedrischen Punktverteilung stark abweichendes

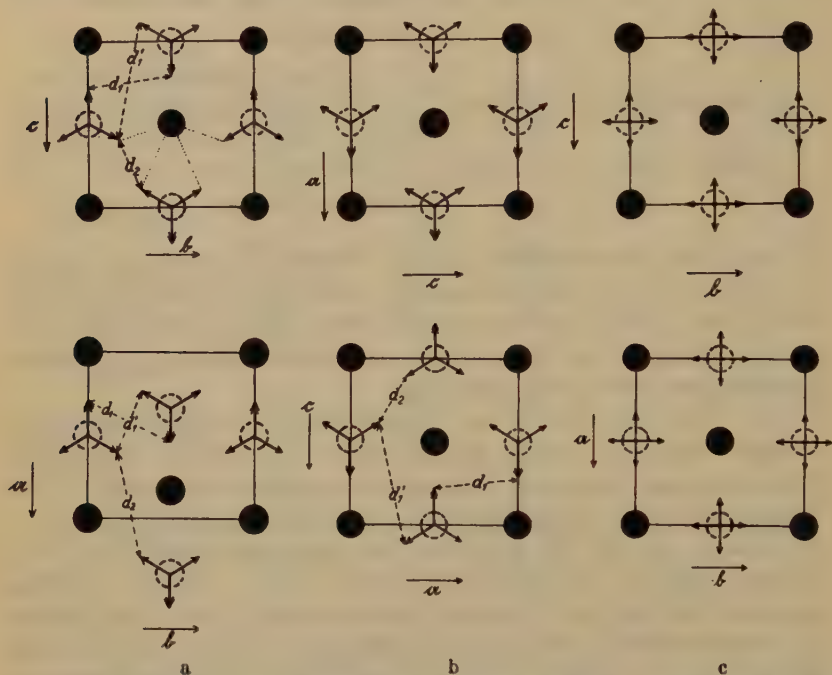


Fig. 13. Beziehungen der Anhydritstruktur zur Steinsalzstruktur. Obere Reihe tetragonales Schema, untere Reihe wirkliche rhombische Struktur. Volle Kreise = Ca , leere gebrochene Kreise = S . Pfeile deuten die O -Tetraeder an, und zwar bedeuten doppelte Pfeile zwei in der Projektion zusammenfallende $S-O$ -Bindungen. a) Projektion auf (001) , b) Projektion auf (010) , c) Projektion auf (100) . Durch Vergleich der zusammengehörigen Figuren erkennt man die »Konstellationsfehler«: das unsymmetrische Nachbarschaftsbild der O -Atome und den kleinen Abstand d_2 unter den O -Atomen. Sodann, wie eine Verschiebung der (SO_4) -Gruppen in $(010)^{\frac{1}{2}}$ um $\frac{1}{4}$ diese Unzukömmlichkeiten der Struktur beseitigt.

Koordinationschema mit gruppenartiger Verteilung innerhalb der Sphäre ist nach allen Erfahrungen höchst unwahrscheinlich.

Das Fehlen kubischer oder wenig deformierter rhombodrischer Steinsalz- bzw. $CsCl$ -Struktur von Verbindungen $A(BX_4)$ ist eine notwendige Folge geometrischer Effekte, die durch die bestimmte Stellung der X -Teilchen bei tetra-

edrischer Anordnung auftreten müssen und die häufig zu physikalisch ungünstigen Verhältnissen führen.

Daß das die hauptsächlichste Ursache der niedrigen Gesamtsymmetrie von Verbindungen $A(BX_4)$ ist, zeigt sich darin, daß Verbindungen $(NH_4)B$ kubisch oder doch so angenähert kubisch kristallisieren, daß sie bis jetzt dieser Symmetrie zugeordnet wurden¹⁾.

Denn hier ist der noch denkbar beste Fall vorhanden, da X durch Wasserstoff gegeben ist, also ein sehr abstandskleines Teilchen. $(NH_4)Cl$, $(NH_4)Br$, $(NH_4)J$ kristallisieren im Steinsalz- und $CsCl$ -Typus; die Unterschiede der d_{AB} in beiden Varianten dürfen nicht auf die allgemeinen Unterschiede zwischen $NaCl$ - und $CsCl$ -Typus zurückgeführt werden, sondern sind durch die Stellung der H_1 -Gruppe mitbedingt. $(NH_4)F$ kristallisiert sogar im Zinkblende-Wurtzittypus. $(PH_4)J$ zeigt bereits eine tetragonal deformierte $CsCl$ -Struktur.

Nun läßt sich weiter zeigen, daß die bis heute bekannten zwei Strukturtypen der ersten Gruppe (Anhydrit- und Barytstruktur) der Verbindungen $A(BO_4)$ nichts anderes als deformierte Steinsalzstrukturen sind, wobei durch Deformation zu rhombischer Symmetrie die Unzukömmlichkeiten kubischer oder rhomboedrischer Steinsalzstruktur vermieden und zugleich das Verhältnis $\frac{d_A}{d_{AB}}$ verkleinert wurde.

Daß das in der strukturmorphologischen Klassifikation der Kristallarten²⁾ vorausgesagt werden konnte, ist ein schöner Beweis für die Zweckmäßigkeit dieses Klassifikationsversuches.

Beim Anhydrit haben sich zunächst die Pseudosymmetrieebenen des Pseudotetraeders parallel den Hauptsymmetrieebenen gestellt. Das wäre indessen bei noch völlig tetragonaler Metrik möglich; wir würden dann z. B. folgende Schemata für Ebenen (100) und (010) und (001) erhalten (Fig. 13). Die von den B -Schwerpunkten ausgehenden, mit Pfeilspitze versehenen Richtungen geben die $B-X$ - ($S-O$)-Bindungen an. Ein Doppelpfeil bedeutet die Projektion einer nach oben und einer nach unten führenden Richtung. Man erkennt sofort, daß die tetragonale Anordnung »zwei Konstellationsfehler« aufweist. Erstens entstehen parallel einer Ebene zweierlei Abstände d'_1 und d_1 zwischen Sauerstoffatomen, so daß deren Nachbarschaftsbild sehr unsymmetrisch wird. Zweitens wird ein Abstand d_{OO} entsprechend d_2 bei einigermaßen großem d_{SO} sehr klein; abstoßende Wirkungen müssen zur Geltung kommen. Wie die Figuren zeigen, entsteht die wirkliche Anhydritstruktur aus der soeben beschriebenen

1) Siehe auch Fußnote S. 262.

2) P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie Bd. II. Berlin 1926.

dadurch, daß durch Deformation unter höchstmöglicher Erhaltung der Symmetrie diese Konstellationsfehler verschwinden: Die Schwerpunkte der *S*- und *O*-Teilchen in den Ebenen $(040)_{\frac{1}{2}}$ verschieben sich um 0,3 in der *c*-Achsenrichtung, die nach der üblichen Aufstellung die *a*-Achsenrichtung wird. Gleichzeitig ist die Repetition der Tetraeder von rhombischer Art. Außerdem ändert sich das Achsenverhältnis etwas; es wird zu 0,893 : 4 : 4,004.

Die Folge aller dieser Deformationen ist ein zickzackartiger, kettenförmiger Verband der *Ca*-Ionen unter sich und der (SO_4) -Ionen unter sich nach der *b*-Achsenrichtung, die deshalb auch morphologisch zur Hauptzone wird. Außerdem muß von den Spaltbarkeiten nach dem ursprünglichem Würfel jene nach (400) bedeutend schlechter werden. Statt der Koordinaten:

$$\begin{array}{l} Ca \left[\begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right] \left[\begin{smallmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right] \left[\begin{smallmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{smallmatrix} \right] \left[\begin{smallmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right] \text{ und} \\ S \left[\begin{smallmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right] \left[\begin{smallmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right] \left[\begin{smallmatrix} 0 & \frac{1}{2} & 0 \end{smallmatrix} \right] \left[\begin{smallmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right] \end{array}$$

hat man auf das rhombische, pseudokubische Elementarparallelepiped bezogen:

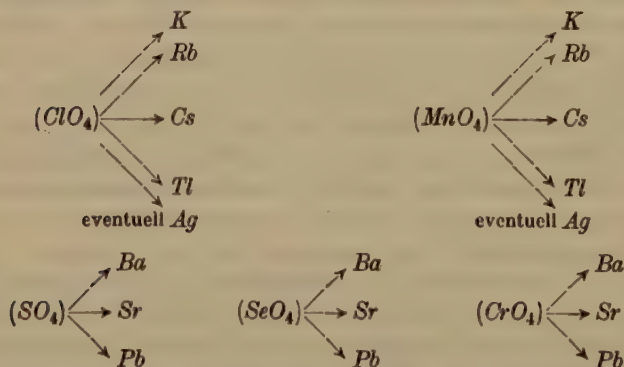
$$\begin{array}{l} Ca \text{ in } \left[\begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right] \left[\begin{smallmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right] \left[\begin{smallmatrix} m & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right] \left[\begin{smallmatrix} m + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{smallmatrix} \right] \text{ und} \\ S \text{ in } \left[\begin{smallmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right] \left[\begin{smallmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right] \left[\begin{smallmatrix} m & \frac{1}{2} & 0 \end{smallmatrix} \right] \left[\begin{smallmatrix} m + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right]; \end{array}$$

es werden dabei zwei Varianten angegeben mit $m = 0,3$ und $m = 0,20$.

Die erste Variante ergibt für die kürzesten Abstände das Verhältnis $\frac{d_A}{d_{AB}} = \frac{d_B}{d_{AB}}$ ungefähr = 4,19, $d_{CaS} = 3,4 \text{ \AA}$ nach der *a*-Achse, $d_{CaCa} = d_{SS}$ kettenartig nach der *b*-Achse zirka 3,7. Die Deformation hat somit zugleich eine Verschiebung des Abstandsverhältnisses gegen dasjenige der *CsCl*-Struktur hin zur Folge, wie erwartet werden mußte.

Es bleiben jedoch bei der Anhydritstruktur die Abstandsverhältnisse *A—A* denen von *B—B* analog.

Bei Substanzen wie:



ist dies nahezu ebenso ungünstig wie im Falle der Nitrats und Karbonate mit dem entsprechenden Kation (abstandsgroßes Kation!).

Die Großzahl dieser Verbindungen kristallisiert daher in einer andersartig deformierten Steinsalzstruktur, der Barytstruktur. Für sie ist wesentlich, daß die Symmetrieebenenscharen (040) und (400) Relikte der kubischen Symmetrieebenenscharen parallel {110} sind. Um die Beziehungen zur Steinsalzstruktur zu erkennen, muß man daher, ausgehend vom Hauyschen Achsenverhältnis, folgende Transformation ausführen:

$$\begin{aligned} h' &= h + k & u' &= u + v \\ k' &= h - k & v' &= u - v \\ l' &= l & w' &= 2w \end{aligned}$$

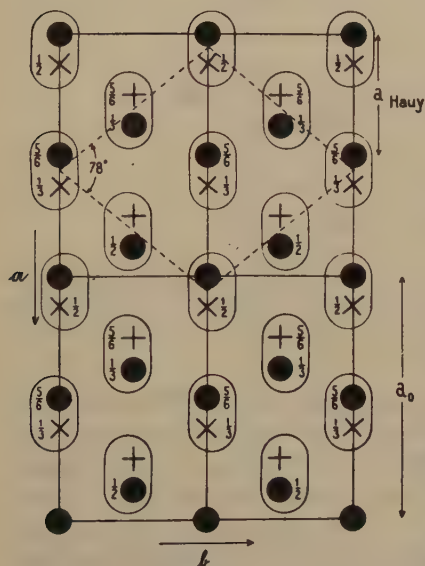


Fig. 44.

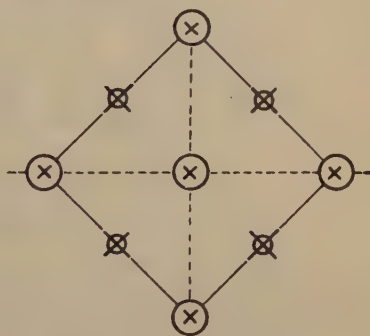


Fig. 45. Projektion der Steinsalzstruktur auf (004) zum Vergleich mit Fig. 44.

Fig. 44. Projektion der Barytstruktur auf (004). Die beige-schriebenen Zahlen bedeuten Koordinaten in der *c*-Richtung. Signaturen ohne Zahlen bedeuten Atome in der Zeichenebene (004)₀. Kreise = Ba-Atome, Kreuze = S-Atome.

Das ist der Grund, weshalb die sonst sehr engen Beziehungen der Barytstruktur und der Morphologie zum Steinsalztypus nicht leicht erkennbar sind. Dazu kommt, daß die Identitätsperiode in Richtung der *a*-Achse doppelt so groß ist, als dem Hauyschen Achsenverhältnis entspricht. Daß letzterer Umstand für die Deformationsbeziehungen von ganz untergeordneter Bedeutung ist, wird aus der näheren Betrachtung der Struktur sofort hervorgehen.

Nehmen wir, bezogen auf das röntgenometrische Achsenverhältnis, ein Ba-Atom zum Nullpunkt, so lauten die Koordinaten:

$$\begin{aligned} \text{Ba} & \left[0 \ 0 \ 0 \right], \left[\frac{3}{8} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right], \left[\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{3}{8} \right], \left[\frac{7}{8} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right]. \\ \text{S} & \left[\frac{3}{8} \ 0 \ \frac{1}{2} \right], \left[\frac{3}{4} \ \frac{1}{2} \ 0 \right], \left[\frac{1}{8} \ 0 \ \frac{1}{2} \right], \left[\frac{1}{4} \ \frac{1}{2} \ \frac{3}{8} \right]. \end{aligned}$$

Die Figuren stellen die drei Projektionen auf die ab -, ac - und bc -Ebenen dar. Die Projektion auf die ab -Ebene ist, sofern die Annahme der Beziehung von Baryt- zu Steinsalzstruktur richtig ist, mit einer um 45°

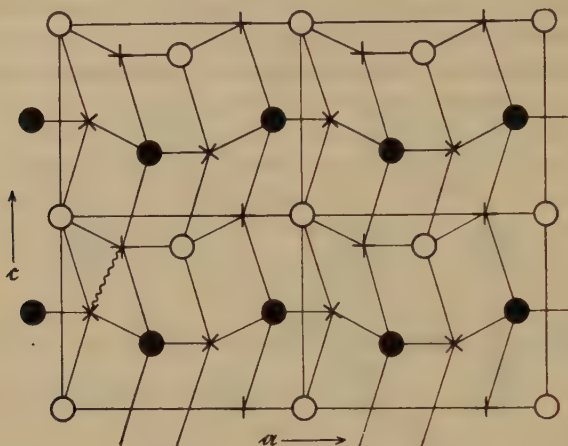


Fig. 46. Projektion der Barytstruktur auf (040) . Leere Kreise Ba -Atome in $(040)_0$, volle Kreise Ba -Atome in $(040)_{\frac{1}{2}}$. Achsenparallel gestellte Kreuze S -Atome in $(040)_0$, diagonal gestellte Kreuze S -Atome in $(040)_{\frac{1}{2}}$. Die Schlangenlinie markiert den kürzesten Abstand $S-S$.

gedrehten Projektion der Steinsalzstruktur auf die (004) -Fläche zu vergleichen. Man erkennt folgendes (Fig. 44 und 45): Statt des Quadrates ist ein Rhombus mit etwa 78° vorhanden. Zu jedem Ca -Atom gehört, wie notwendig, ein um $\frac{1}{2}c$ verschobenes S -Atom. Indessen liegt es nicht

genau senkrecht darüber, sondern ist um $+\frac{1}{2}$ der röntgenometrischen a -Periode in der a -Achsenrichtung verschoben.

Außerdem sind die an sich zur gleichen (004) -Ebene gehörigen Teilchen teilweise um $\frac{1}{2}$ der c -Achse verschoben. Die Analogie ist jedoch eine deutliche; nur diese Verschiebung in Richtung der c -Achse hat die doppelte Elementarperiode in Richtung a zur Folge. Die Ebenen (040) und (400) sollten die Struktur von (440) -Ebenen aufweisen. Wie auf

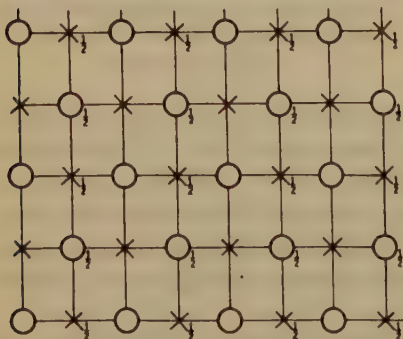


Fig. 47. Projektion der Steinsalzstruktur auf (440) zum Vergleich mit Fig. 46. Beigeschriebene Zahlen bedeuten Abstände der Teilchen über der Zeichenebene.

(010) projiziert die Rechteckteilung zur Parallelogrammeinteilung wird, zeigt sehr schön der Vergleich von Fig. 16 mit Fig. 17. Beim Vergleich der Projektion auf (100) ist zu beachten, daß die x -Koordinate sich auf die doppelte a -Achse bezieht. Mitten zwischen die zusammengehörigen Punkte, die jeweils um einfaches a der Hauyschen, morphologisch richtigen Aufstellung verschoben sind, wurden daher die auf einfaches a bezüglichen Koordinaten hingeschrieben (Fig. 48).

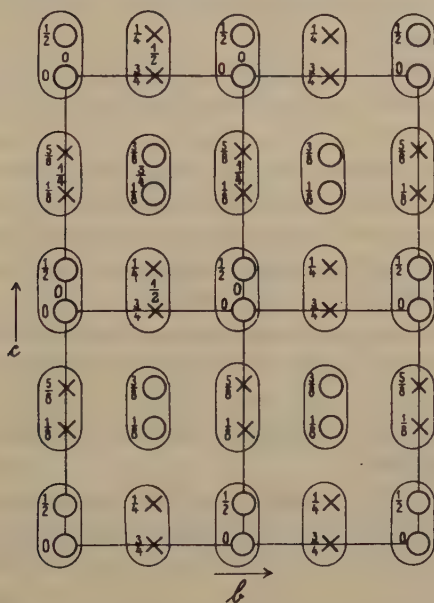


Fig. 48. Projektion der Barytstruktur auf (100). Kreise = Ba-Atome, Kreuze = S-Atome. Die Ziffern neben den Signaturen geben die a -Koordinaten bezogen auf das wahre Achsenverhältnis, die Ziffern zwischen den zusammengehörigen Punkten geben die a -Koordinaten bezogen auf das Hauysche Achsenverhältnis.

Trotz der ziemlich starken Deformation ist somit die Beziehung zur Steinsalzstruktur evident; sie wird durch eine sehr weitgehende phänomenologisch-morphologische Äquivalenz unterstrichen.

Es sei an dieser Stelle nur erwähnt, daß die Spaltbarkeit jetzt zur Würfelspaltbarkeit wird: $\{001\} = \{001\}$, $\{110\} = \{100\} + \{010\}$. Das Beispiel ist auch typisch für die Tatsache, daß das röntgenometrische Achsenverhältnis oft das für die vergleichende Morphologie nicht zweckmäßige ist, wie dies z. B. bei Calcit in analoger Weise der Fall ist. Die Hauysche Aufstellung ist durchaus richtig, und die metrische Veränderung von $a:b:c = 1:1:1$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ergibt: $a:b:c = 1:1:1,03$;

$\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 101^\circ 37\frac{1}{2}'$ bzw. $78^\circ 22\frac{1}{2}'$. Die Deformation ist natürlich bedingt durch die (SO_4) -Gruppe, ähnlich wie das bei $Ca(SO_4)$ nachgewiesen wurde. Zudem werden durch diese Deformation zwei Abstände d_{SS} praktisch gleich den kürzesten Abständen d_{Ba-S} .

Es gibt sechs Abstände d_{Ba-S} , die zwischen 3,5 bis 4 Å liegen. Die Abstände d_{BaBa} sind größer. In Fig. 16 ist durch eine Schlangenlinie ein kürzester Abstand d_{S-S} gekennzeichnet. Durch kettenartige Aneinanderreihung der (SO_4) -Gruppen wird zwischen Barytstruktur und Aragonitstruktur eine Analogie geschaffen.

In der Tat läßt sich die Projektion auf (001) als sehr stark deformierte Rotnickelkiesstruktur (mit Verschiebungen auch in der c -Richtung) beschreiben. So steht in jeder Beziehung, wie vorausszusehen war, die Barytstruktur in ähnlicher Beziehung zur Anhydritstruktur, wie Aragonit zu Calcit oder Rotnickelkies zu Steinsalz. Der größere Abstand d_{AB} bei Baryt gegenüber Anhydrit sowie der starke Unterschied zwischen Kation und Zentralatom des Anions lassen die Barytstruktur an Stelle der Anhydritstruktur treten.

Hinsichtlich der rein metrischen Deformation bilden $K(ClO_4)$, $Sr(SO_4)$, $Sr(SeO_4)$ eine enger verwandte Gruppe, ebenso $Rb(ClO_4)$, $Tl(ClO_4)$ und $Pb(SO_4)$, ferner $Ba(SO_4)$, $Ba(SeO_4)$, $K(MnO_4)$ und in zweiter Linie $Cs(ClO_4)$, $Rb(MnO_4)$, $Ba(CrO_4)$, während $Cs(MnO_4)$ stärkere Abweichungen in seiner Metrik aufweist¹⁾.

Interessant wäre es, die monokline $Pb(CrO_4)$ -Struktur mit der Barytstruktur zu vergleichen. Aus dem phänomenologisch-morphologischen Vergleich geht unzweifelhaft die Beziehung zur kubisch-tetragonalen Symmetrie hervor.

Schon in der Barytstruktur wird wenigstens für einen kettenartigen Verband $d_{AB} = d_B$. Bei noch größerem d_{AB} und ausgesprochener chemischer Ähnlichkeit von A und B oder auch nur bei letzterer Erscheinung läßt sich daher ein gitterartiger Strukturtyp erwarten, für den von vornherein gilt $d_{AB} = d_A = d_B$. Dieser Typ wurde früher im Doppel-

1) Anmerkung während des Druckes: Die während des Druckes dieser Arbeit eingegangenen Untersuchungen von K. Herrmann und W. Ilge sowie von H. Braekken und L. Harang (Z. Krist. im Druck) über die Kristallstruktur der bei höheren Temperaturen beständigen Modifikationen der Verbindungen $RCIO_4$ mit $R = Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH_4$, ergeben, daß bei höheren Temperaturen die auf S. 255 für Verbindungen mit $BX_n = ClO_4, MnO_4, SO_4, CrO_4$ und SeO_4 zunächst abgeleitete Steinsalzstruktur tatsächlich für die Alkaliperchlorate realisiert ist. A und B besetzen dabei die Schwerpunkte eines Steinsalzgitters, wobei die O -Atome die Cl -Atome tetraedrisch umgeben. Bei höheren Temperaturen, d. h. allgemeiner Gitterausweitung, scheinen demnach die Unzukömmlichkeiten der kubischen Steinsalzstruktur noch nicht den bestimmenden Einfluß auf die Stabilität des Gitters zu haben, der ihnen als Ursache der Deformation des Gitters bei tieferer Temperatur zukommt.

diamanttypus erkannt; er war jedoch bei einfachen Verbindungen AB von mehr oder weniger heteropolarem Charakter, aus leicht ersichtlichen Gründen, nicht verwirklicht (siehe S. 425 der Arbeit II).

Bei Perjodaten, Mohydaten und Wolframaten ist er dagegen als Scheelittypus vertreten. Daß er nicht in kubischer, sondern in tetragonaler Form verwirklicht ist, beruht auf der gleichen Ursache, die zur starken Deformation des Steinsalztypus geführt hat. Die zu tetragonalen Bisphenoiden gewordenen Sauerstofftetraeder müssen verdreht sein, damit die Sauerstoffatome nicht auf kürzeste Bindungsrichtungen fallen und so die sonst mögliche Annäherung verhindern. Im gleichen Sinne wirkt die Verlängerung der c -Achse; es ist $c:a = 1,52-1,63$.

Im einzelnen ergibt sich:

$$\begin{aligned} c:a &= 1,52 \text{ } (NH_4)(JO_4), \\ c:a &= 1,53 \text{ } Li(JO_4), \text{ } Ca(WO_4), \\ c:a &= 1,55 \text{ } K(JO_4), \text{ } Ca(MoO_4), \\ c:a &= 1,56 \text{ } Rb(JO_4), \text{ } Sr(WO_4), \text{ } Pb(WO_4), \\ c:a &= 1,57-1,58 \text{ } Sr(MoO_4), \text{ } Pb(MoO_4), \\ c:a &= 1,59-1,60 \text{ } Na(JO_4), \text{ } Ba(WO_4), \\ c:a &= 1,62-1,63 \text{ } Ba(MoO_4), \text{ } Ag(JO_4), \text{ } K(RhO_4). \end{aligned}$$

Jedes A ist in gleichen Abständen tetraedrisch von $4A$ und von $4B$ umgeben, ebenso jedes B . Die Sauerstoffatome bilden um beiderlei Schwerpunkte Bisphenoide; doch sind in großem Abstände um A die Ecken von zwei solchen Bisphenoiden nahezu äquidistant von A entfernt.

Daß nicht nur relativ großer Abstand d_{AB} (Fortsetzung der Reihe Steinsalz— $CsCl$) diesen deformierten Doppeldiamanttypus zur Folge hat, sondern auch analoges Verhalten von A und B , zeigt sich darin, daß unter Umständen schon bei sehr kleinem d_{AB} eine ähnliche Struktur auftreten kann. Es ist die Zirkonstruktur, wobei ja die Schreibweise $ZrO_2 \cdot SiO_2$ statt $Zr(SiO_4)$ bereits die große Analogie zwischen A und B manifestiert. Hier jedoch bilden bei $c/a = 0,672$ die Zr - Si -Zusammenhänge Ketten nach c , so daß erst in zweiter Sphäre Abstände d_{AB} gleich Abständen d_A bzw. d_B werden. Das kürzeste d_{AB} ist $2,44 \text{ \AA}$; das Verhältnis

$$\frac{d_{AB}}{d_A} = \frac{d_{AB}}{d_B} \text{ wird } = 1,22,$$

also größer als bei Anhydrit mit $d_{AB} = 3,44$. Analog kristallisiert $Y(PO_4)$ mit $d_{AB} = 2,24$. Es ist daher die Zirkonstruktur ein Analogon zur Scheelitstruktur bei kleinem Abstand d_{AB} ; sie verhält sich zu ihr etwa ähnlich wie die Ilmenit- zur Perowskitstruktur.

Die Wolframate von *Fe*, *Mn* usw. kristallisieren anders als diejenigen von *Sr*, *Ba*, *Pb* (Wolframatstruktur, monoklin). Die noch unbekannte Struktur muß jedoch, wie die morphologische Betrachtung beweist, gleichfalls als hochsymmetrische Deformationsstruktur deutbar sein.

Damit ist erwiesen, daß auch die Verbindungen $A(BX_4)$ den Regeln gehorchen, die für einfache Verbindungen AB aufgestellt wurden. Bekannt sind bis jetzt die drei Reihen:

$(NH_4)B \rightarrow (PH_4)B$ nahezu oder völlig hochsymmetrisch, da *H* nicht wesentlich stört.

$Ca(SO_4) \rightarrow Ba(SO_4)$ oft stark deformiert, analog Calcit-Aragonit-Struktur, jedoch deutlich rhombisch.

$Zr(SiO_4) \rightarrow Ca(WO_4)$ tetragonal deformierter Doppeldiamanttypus, da *A* und *B* einander ähnlich sind.

(Pfeile im Sinne \rightarrow ansteigender d_{AB} -Werte.)

Die oft starke Abweichung von der kubischen Idealsymmetrie ist eine Folge der sterischen Hinderung durch die tetraedrische O_4 -Gruppe. Aber sowohl Anhydrit wie Baryt sind in erster Linie pseudokubische Strukturen; das geht schon daraus hervor, daß letztere auch hinsichtlich $A-B$ allein nicht rhombisch systemssymorph ist. Die Barytstruktur ist eine der stärkst deformierten Strukturen im Sinne von Fedorow und Niggli. Daß sie sich so einfach aus der Steinsalzstruktur ableitet, ist ein neuer Hinweis auf die Richtigkeit der von den beiden Autoren angewandten Klassifikation nach morphologischen Gesichtspunkten. Analog wie bei den vorangehend besprochenen Verbindungen $A(BX_n)$ bzw. $(AX_n)B$ gelang es so auch für $n=4$ die Beziehungen unter den hierhergehörigen Strukturtypen durch das allgemeine Prinzip des Ausgleiches von Abständen erster und zweiter Sphäre klarzulegen.

Eine erste Übersicht über die Kristallstrukturen hat nur wenige individuelle Eigenschaften der Atome (z. B. Deformierbarkeit, Kraftwirkung) zu berücksichtigen; allgemein morphologische Prinzipien des Aufbaues der Kristallverbindungen (Abstandsverhältnisse erster zu zweiter Sphäre im Sinne einer geometrischen Veranschaulichung) sind wegleitend und geben zusammen mit dem Symmetrieprinzip und der Frage nach der günstigsten Verteilung bei gegebenem Grundbauplan die Leitlinien für ein Verständnis der Erscheinungen der Polymorphie und der Isomorphie im weitesten Sinne.

Mineralogisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule
und der Universität Zürich, Juli 1930.

Eingegangen den 4. Juli 1930.

17. Die Kristallstruktur von Kryolithionit.

Von

G. Menzer, Berlin.

(Mit 3 Textfiguren.)

Inhalt.

	Seite
1. Einleitung	265
2. Gitterkonstante, Dichte	265
3. Raumgruppe	269
4. Atomlagen	274
5. Bestimmung der Atomlagen unter Berücksichtigung von F -Kurven	279
6. Atomabstände	283
7. Zusammenfassung	286

1. Einleitung.

Im Jahre 1904 beschrieb N. V. Ussing¹⁾ den Kryolithionit, ein Fluoroaluminat von Natrium und Lithium, das in der Form von regulären Rhombendodekaedern, eingewachsen im Kryolith von Ivigtut in Grönland, vorkommt und die chemische Zusammensetzung $Na_3Li_3Al_2F_{12}$ hat. Ussing machte bereits auf die Ähnlichkeit des Kryolithionits mit den Granaten in Kristallform, Spaltbarkeit und chemischer Formel aufmerksam.

Daß der Kryolithionit darüber hinaus auch in der Kristallstruktur den Granaten sehr ähnlich ist, habe ich schon vor einigen Jahren kurz mitgeteilt²⁾. Die ausführliche Angabe der Untersuchungsergebnisse ist der Inhalt dieser Veröffentlichung.

Inzwischen hat H. Clausen³⁾ für den Kryolithionit eine wesentlich andere Struktur bestimmt; da er jedoch vor kurzem⁴⁾ seine Arbeit widerrief, so brauchen seine Ergebnisse hier nicht berücksichtigt zu werden.

2. Gitterkonstante, Dichte.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur des Kryolithionits diene im wesentlichen eine Pulveraufnahme, die in einer Kammer von 5,8 cm Durchmesser mit 6,3 cm langer, 2 mm hoher und 4 mm breiter Spalt-

1) N. V. Ussing, Bull. de l'Acad. royale des Sciences et des Lettres de Danemark, Kopenhagen 1904, 2—12; Z. Krist. **43**, 88—89. 1907. 2) Mitt. auf der 13. Jahresversamml. d. D. Min. Ges. 1927; Z. Krist. **66**, 457—458. 1928; Ctrblt. Min. **1927**, A, 382—383; Fortschr. Min. **12**, 58—59. 1927. 3) H. Clausen, On the crystal structure of cryolithionite, Danske Vidensk. Selsk. Skr. Naturvidensk. og mathem. Afd. (9), **1**, 79—98. 1928. 4) H. Clausen, Ctrblt. Min. **1929**, A, 390—394.

Tabelle I.
Pulveraufnahme von Kryolithionit.
Cu-Antikathode.

Intensität	$\vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$	Q_α	$\sum h_i^2$	Q_β	$\sum h_i^2$
0,7 *	7,9	0,0189			0,00345	6
0,7	8,5	0218	(0,00363	6)		
11 *	9,3	0261			326	8
29	10,1	0308	335	8		
0,8	11,15	0374				
1,7	12,3	0454			324	14
2,5	13,05	0510			319	16
6,3 *	13,8	0569	401	14		
18	14,6	0635	397	16	318	20
4,5 *	15,5	0714			325	22
12,5	16,3	0788	394	20	328	24
5,7	17,2	0874	397	22	336	26
5,7 *	17,95	0950	396	24	347	30
12	18,75	1034	398	26		
4,0; 25	20,25	1198	399	30	315	38
2,0	21,1	1296			324	40
5,5; 32,5	22,9	1514	398	38		
7,9	23,65	1610	403	40	336	48
1,5	24,4	1707	(406	42)	328	52
4,0	25,3	1826	(397	46)	326	56
4,0	26,0	1922	400	48		
(0,8)	26,5	1994	(398	50)	321	62
7,2	27,2	2089	402	52	326	64
2,2 *	27,75	2168	401	54		
18	28,35	2255	403	56		
1,8	29,1	2365			328	72
5,5	29,9	2485	401	62		
5,7	30,55	2584	404	64		
(0,5)	30,95	2645	(401	66)	331	80
1,3 *	31,7	2761	(406	68)	329	84
7,2	32,6	2903	403	72	330	88
1,5	33,15	2990	404	74		
4,5; 12,5	34,55	3216	402	80	328	98
2,2	35,6	3389	403	84		
5,5	36,5	3538	402	88		
1,8	37,1	3639	404	90	331	110
1,2	38,0	3790	403	94	327	116
1,3	38,5	3875	404	96		
9,0	39,0	3960	404	98	330	120
0,9	39,9	4115	403	102		
2,7	40,4	4201	404	104	328	128
5,5	41,75	4434	403	110	331	134
4,5	43,15	4678	403	116		

Tabelle I (Fortsetzung).

Intensität	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	Q_α	$\sum h_i^2$	Q_β	$\sum h_i^2$
4,4	43,65	0,4765	0,00404	448		
7,2	44,2	4860	405	420		
3,8	45,5	5087	404	426		
2,3	46,05	5183	405	428		
5,5	47,35	5410	404	434		
2,2	49,65	5808	403	444	0,00330	476
4,8	50,25	5912	(405	446)	328	480
0,6	51,25	6083			334	484
8,3	51,6	6142	404	452		
0,8	52,15	6235	405	454		
0,8	53,0	6378	404	458		
6,8	54,95	6702	404	466		
0,9	56,0	6873	404	470		
3,5	57,55	7121	405	476	330	246
5,8	58,55	7278	404	480		
3,8	59,55	7432	404	484		
4,0	60,15	7523	404	486		
2,3	61,6	7738	403	492		
4,3	62,25	7832	404	494	332	238
0,9	63,45	8002	404	498		
5,3	64,0	8078	404	500		
2,2	64,8	8187	(405	502)	330	248
4,7	65,75	8314	404	506		
4,8	66,35	8391	403	508		
2,2	67,75	8566	404	512		
17	69,05	8722	404	216 α_1		
7,5	69,55	8780	406	216 α_2		
0,9	70,2	8853			330	268
2,3	71,25	8967	404	222		
2,3	72,7	9116	403	226		
4,7	74,5	9286	404	230		
3,2	76,25	9435	403	234 α_1		
2,0	77,0	9494	406	234 α_2		
5,5	78,55	9606	404	238 α_1		
2,8	79,3	9655	406	238 α_2		
4,7	81,05	9758	403	242 α_1		
4,0	82,1	9811	405	242 α_2		
4,4	82,55	9845	403	244		

blende hergestellt wurde. Die Röntgenstrahlen lieferte eine Siegbahn-röhre mit Kupferantikathode bei 45 MA Stromstärke, etwa 30 KV Spannung und 100 Min. Belichtungszeit. Im übrigen waren die Aufnahmebedingungen und die Auswertungsmethoden die gleichen wie bei den Granaten¹⁾. Die Auswertungsdaten sind in der Tabelle I zusammen-

¹⁾ G. Menzer, Z. Krist. 69, 304—303. 1928.

gestellt. Bei einigen starken Beugungskurven trat infolge der Undurchlässigkeit des Pulverstäbchens für Röntgenstrahlen eine Aufspaltung in zwei Kurven auf; bei den Kurven $\sum h_i^2 = 30, 38, 80$ sind die Intensitäten beider Kurven angegeben; links die Intensität der inneren Kurve, rechts die der äußeren Hauptkurve. Bei einigen anderen Reflexen fällt die innere Kurve mit anderen Linien zusammen; solche Linien sind mit Sternchen bezeichnet.

Aus der Tabelle I folgt als Mittelwert für die α -Kurven

$$Q = \frac{\sin^2 \vartheta/2}{\sum h_i^2} = 0,004026 \pm 0,000018$$

und bei Berücksichtigung der konstanten Fehler die Gitterkonstante

$$a_w = 12,44 \pm 0,04 \text{ \AA.}$$

Die in α_1 - und α_2 -Kurven aufgespaltenen Beugungskurven ergeben folgende $\vartheta/2$ - und a_w -Werte:

	$\vartheta/2$	a_w
216 α_1	$68,88^\circ \pm 0,02^\circ$	$12,408 \pm 0,008 \text{ \AA}$
234 α_1	$76,42 \pm 0,02$	
238 α_1	$78,36 \pm 0,03$	
242 α_1	$80,94 \pm 0,02$	
216 α_2	$69,42 \pm 0,02$	$12,404 \pm 0,008 \text{ \AA}$
234 α_2	$76,86 \pm 0,02$	
238 α_2	$79,40 \pm 0,02$	
242 α_2	$84,98 \pm 0,04$	
im Mittel		$12,406 \pm 0,008 \text{ \AA.}$

Die Messungsergebnisse einer Präzisionsaufnahme waren:

	$\vartheta/2$	a_w
216 α_1	$69,08^\circ \pm 0,02^\circ$	$12,098 \pm 0,004 \text{ \AA}$
226 α_1	$72,78 \pm 0,02$	
230 α_1	$74,54 \pm 0,04$	
234 α_1	$76,32 \pm 0,02$	
238 α_1	$78,53 \pm 0,02$	$12,095 \pm 0,004 \text{ \AA}$
216 α_2	$69,47 \pm 0,02$	
226 α_2	$73,25 \pm 0,00$	
230 α_2	$75,07 \pm 0,04$	
234 α_2	$77,03 \pm 0,02$	$12,097 \pm 0,004 \text{ \AA.}$
238 α_2	$79,33 \pm 0,02$	

im Mittel $12,097 \pm 0,004 \text{ \AA.}$

Als spezifisches Gewicht gibt Ussing 2,777—2,778 an.

Nach der Schwebemethode mit Hilfe von Clericischer Lösung wurde als Mittel aus vier Bestimmungen an zwei Bruchstückchen das spezifische Gewicht bei 21° C

$$D = 2,770 \pm 0,002$$

gefunden.

Nach einer Analyse von Chr. Christensen¹⁾ ist die chemische Zusammensetzung des Kryolithionits:

	Christensen	theoretisch für $Na_3Li_3Al_2F_{12}$
Al	44,46	44,54
Na	48,83	48,56
Li	5,35	5,60
F	60,79	61,33
Glühverlust	0,36	—
	99,79	100,00

Die von Christensen gefundenen Zahlen stimmen mit den theoretischen gut überein; deshalb wird im weiteren von den kleinen Abweichungen ganz abgesehen und angenommen, daß reiner Kryolithionit von der Formel $Na_3Li_3Al_2F_{12}$ vorliegt, dessen Molekulargewicht 374,76 beträgt.

Im Elementarwürfel befinden sich

$$\frac{2,770 \cdot 42,097^3}{4,662 \cdot 374,76} = 7,94 \sim 8$$

Moleküle; das berechnete spezifische Gewicht ist

$$D = \frac{4,662 \cdot 8 \cdot 374,76}{(42,097 \pm 0,004)^3} = 2,794 \pm 0,003.$$

3. Raumgruppe.

In der Tabelle I lassen sich den Reflexen nur gerade Indexquadratsummen zuordnen. Das Dividieren der Indexquadratsummen durch 2 ist unmöglich, weil sonst starken Reflexen wie $\sum h_i^2 = 30, 56, 62, 110, 120$ usw. Indexquadratsummen von der Form $4^m(8n+7)$ zuzuordnen wären, denen keine Netzebenen entsprechen. Das Gitter des Kryolithionits ist demnach raumzentriert. Macht man ferner die Voraussetzung, daß nur chemisch gleiche Atome eine Punktlage besetzen, so kommen für den Kryolithionit nur die beiden Raumgruppen O_h^9 und O_h^{10} in Betracht.

Während bei O_h^9 Reflexe von allen Netzebenen auftreten können, denen gerade Indexquadratsummen entsprechen, sind bei O_h^{10} Reflexe an Netzebenen mit den Indexquadratsummen 2, 4, 10, 12, 18, 34, 36, 44, 58, 76, 82, 108, 130, 132, 172, 204, 228, ... nicht möglich. Es kann kein Zu-

4) N. V. Ussing, Z. Krist. 43, 88—89. 1907.

fall sein, daß auf dem Diagramm kein einziger dieser Reflexe vorhanden ist. Der Kryolithionitstruktur muß daher die Raumgruppe O_h^{10} zugrunde liegen.

Die Verteilung der 8 Moleküle $Na_3Li_3Al_2F_{12}$ auf den Elementarwürfel kann folgende sein:

1. 16 *Al*-Atome in einer der 16-zähligen Punktlagen $[[0, 0, 0]]$ oder $[[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}]]$,
2. je 24 *Na*- u. *Li*-Atome in den 24-zähligen Punktlagen $[[\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0]]$ u. $[[\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0]]$,
3. 96 *F*-Atome in der 96-zähligen Punktlage $[[m, n, p]]$ oder
 je 48 *F*-Atome in zwei 48-zähligen Punktlagen $[[m, 0, \frac{1}{4}]]$ oder
 je 48 *F*-Atome in zwei 48-zähligen Punktlagen $[[m, m + \frac{1}{4}, \frac{1}{8}]]$ oder
 48 *F*-Atome in $[[m, m + \frac{1}{4}, \frac{1}{8}]]$ und 48 *F*-Atome in $[[m, 0, \frac{1}{4}]]$ oder
 je 32 *F*-Atome in drei 32-zähligen Punktlagen $[[m, m, m]]$.

Zwei von den letzten vier Verteilungsmöglichkeiten der Fluoratome lassen sich leicht ausschließen:

1. Je 48 *F*-Atome in zwei Punktlagen $[[m, 0, \frac{1}{4}]]$.

Die Beugungskurve mit der Indexquadratsumme 26 tritt als starke Kurve auf; ihr entsprechen die Netzebenen (510) und (431), von denen (510) niemals Reflexe liefern kann, und (431) nur dann Reflexe liefert, wenn eine 96-zählige Punktlage oder eine 48-zählige Punktlage $[[m, m + \frac{1}{4}, \frac{1}{8}]]$ von Atomen besetzt ist. Die Beugungskurve 26 dürfte also bei der gemachten Annahme gar nicht auftreten.

2. Je 32 *F*-Atome in drei Punktlagen $[[m, m, m]]$.

Danach müßten auf jeder 3-zähligen Achse im Elementarwürfel 4 *Al*- und 24 *F*-Atome liegen. Diese Verteilung steht sowohl mit der Atomradienhypothese als auch mit der Ionenradienhypothese im Widerspruch.

Für den Fall, daß die *Al*-Atome sich in der Punktlage $[0, 0, 0]$ befinden, fällt ferner die Fluorverteilung fort:

3. Je 48 *F*-Atome in zwei Punktlagen $[[m, m + \frac{1}{4}, \frac{1}{8}]]$.

Der Reflex an der Netzebene (422) ist sehr schwach; die Amplitude des gebeugten Strahls müßte daher sehr klein sein, d. h.

$$A = 16s_{Al} - 8(s_{Na} + s_{Li}) + 16s_F(\cos^2 \frac{1}{2}\pi m_1 + \cos^2 \frac{1}{2}\pi m_2) \sim 0,$$

was nicht der Fall sein kann, da *A* mindestens so groß wie die positive Größe $16s_{Al} - 8(s_{Na} + s_{Li})$ ist.

Die übrig bleibenden Kombinationen:

1. *Al* in $[[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}]]$ und *F* in zwei Punktlagen $[[m, m + \frac{1}{4}, \frac{1}{8}]]$ und

2. *F* in einer Punktlage $[[m, 0, \frac{1}{4}]]$ und in einer Punktlage $[[m, m + \frac{1}{4}, \frac{1}{8}]]$ konnten nur durch den Nachweis ausgeschieden werden, daß es keine zwei Punktlagen gibt, für die die berechneten Intensitäten mit den beobachteten im Einklang stehen. Die Rechnung wurde nur unter Berücksichtigung von *F*-Kurven durchgeführt (vgl. Abschnitt 5).

Nach Ausscheidung aller möglichen Verteilungen der Fluoratome in 32- und 48-zähligen Punktlagen, bleibt nur noch die Annahme übrig, daß die Fluoratome die 96-zählige Punktlage einnehmen.

4. Atomlagen.

Die Bestimmung der Atomverteilung erfolgte nach derselben Methode wie bei den Granaten¹⁾. Es wurde für eine Reihe von Netzebenen die Größe

$$c = \sqrt{\frac{I_{\text{berechnet}}}{I_{\text{beobachtet}}}}$$

bestimmt. Die Intensität wurde nach der Formel

$$I_{\text{ber.}} = \frac{f}{\sin^2 \vartheta/2} \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2 \cos \vartheta/2} \left\{ \sum s \cos 2\pi (hm + kn + lp) \right\}^2$$

für alle möglichen Lagen der Metallatome und für alle Parameter m, n, p der Fluoratome von 5° zu 5° , d. h. von $\frac{5}{360}$ zu $\frac{5}{360}$ der Gitterkonstante berechnet; die Koeffizienten s sind die Ordnungszahlen der Atome (Atomgitter). Alle Parametertripel, für die sich die c -Werte bei verschiedenen Netzebenen mindestens um das dreifache unterscheiden, wurden ausgeschlossen. Die Rechnung wurde dadurch vereinfacht, daß nur Netzebenen mit $\sum h_i^2 = 8n$ benutzt wurden, denn für diese Netzebenen liefern 8 Parametertripel:

$$mnp \quad \bar{m}np \quad m\bar{n}p \quad mn\bar{p} \quad pnm \quad pn\bar{m} \quad p\bar{n}m \quad \bar{p}nm$$

die gleichen Strukturfaktoren. Dabei ist es auch gleich, wie die Na- und die Li-Atome auf die beiden 24-zähligen Punktlagen verteilt sind; die Verteilung dieser Atome muß dann aus Reflexen an anderen Netzebenen bestimmt werden.

Unter Benutzung der α -Komponenten der Reflexe

$\sum h_i^2$	8	16	40	48	56	64	80	88
I_α	29	15	7	4	18	5,7	10	5,5

läßt sich zeigen, daß für jedes Parametertripel der größte c -Wert mindestens das dreifache des kleinsten beträgt, wenn man annimmt, daß die Al-Atome sich in der Punktlage $[\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}]$ befinden. Nimmt man jedoch die Punktlage $[0, 0, 0]$ als Ort der Al-Atome an, so bleibt eine Gruppe von Parametertripeln um $[[45^\circ, 42\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]]$ übrig. Eine weitere Gruppe um $[0, 0, 0]$ ist mit dem Reflex an der Netzebene $\sum h_i^2 = 20$, $I_\alpha = 11$ unvereinbar. Bei einer kleinen Gruppe um $[30^\circ, 0^\circ, 90^\circ]$ ist das Verhältnis $c_{\text{max}} : c_{\text{min}}$ etwas kleiner als drei; dieses Tripel würde jedoch auch mit der Atom- und Ionenradienhypothese im Widerspruch stehen.

1) G. Menzer, Z. Krist. **69**, 316—320. 1928.

Alle Parametertripel um $[15^\circ, 12\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$ sind in dem Ausdruck $[15^\circ \pm 5^\circ, 12\frac{1}{2}^\circ \pm 7\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ \pm 5^\circ]$ enthalten. Für die weiter von $[15^\circ, 12\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$ entfernten Parametertripel weichen jedoch die c -Werte der einzelnen Netzebenen schon sehr stark voneinander ab. Man kann daher den Grenzfehler niedriger annehmen und ihn, wie bei den Granaten, mit höchstens 0,01 der Gitterkonstante, d. h. $3,6^\circ$, angeben. Für das Parametertripel $[15^\circ, 12\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$ ist das Mittel aus den c -Werten für die erwähnten 8 Netzebenen

$$c = 980 \pm 70.$$

Die Reflexe an Netzebenen mit $\sum h_i^2 = 8n + 4$ lassen zwischen den Punktlagen $[m, n, p]$ und $[p, n, m]$ unterscheiden. Es ist beim Kryolithionit die

$\sum h_i^2$	berechnete Intensität für		beobachtete Intensität
	$[15^\circ, 12\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$	$[12\frac{1}{2}^\circ, 15^\circ, 50^\circ]$	
52	2,4	7,6	6,2
84	7,5	3,1	2,2

Danach fallen die 4 Parametertripel von der Form $[15^\circ, 12\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$ fort. Zur Sicherheit wurden sie jedoch bei der endgültigen Auswahl unter den acht möglichen Parametertripeln mit berücksichtigt. Für diese Auswahl wurden die Reflexe an einigen Ebenen mit den Indexquadratsummen $4n + 2$ verwendet. Dabei mußte beachtet werden, daß die Verteilung der Na- und der Li-Atome auf die beiden 24-zähligen Punktlagen den Strukturfaktor beeinflußt. Die für verschiedene F^2 -Parametertripel und die beiden möglichen Verteilungsarten der Alkaliatome berechneten Intensitäten sind in der folgenden Tabelle mit den beobachteten Intensitäten verglichen.

I. Na in $[\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0]$, Li in $[\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0]$.

hkl	Intensitäten, berechnet für die Punktlagen				beobachtete Intensität
	$[12\frac{1}{2}^\circ, 15^\circ, 50^\circ]$	$[-12\frac{1}{2}^\circ, 15^\circ, 50^\circ]$	$[12\frac{1}{2}^\circ, -15^\circ, 50^\circ]$	$[12\frac{1}{2}^\circ, 15^\circ, -50^\circ]$	
211	66,4	0,8	4,1	6,6	0,7
213	1,5	4,0	25,1	5,5	3,0
233	0,9	4,3	2,6	30,4	3,3
431	3,7	13,7	7,1	0,8	12
215	11,8	16,9	9,4	0,0	25
253	0,4	12,2	0,0	0,0	32,5
611	1,8	18,2	3,6	3,6	
415	1,6	0,0	5,9	13,7	0,3
631	1,3	4,1	0,2	9,6	0,5

hkl	Intensitäten, berechnet für die Punktlagen				beobachtete Intensität
	$[\overline{1}45^\circ, 42\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$	$[\overline{1}45^\circ, 42\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$	$[\overline{1}45^\circ, -42\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$	$[\overline{1}45^\circ, 42\frac{1}{2}^\circ, -50^\circ]$	
211	74,4	0,0	9,6	8,2	0,7
213	0,8	4,0	23,4	4,8	3,0
233	0,5	4,5	0,8	26,4	3,3
431	6,6	16,2	8,9	2,3	12
215	12,3	14,7	6,9	0,0	25
253	0,2	14,8	0,4	0,3	} 32,5
611	2,7	19,1	3,4	4,2	
415	3,4	0,4	9,1	17,8	0,3
631	4,6	0,9	0,0	11,0	0,5

II. Na in $[\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0]$, Li in $[\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0]$.

hkl	Intensitäten, berechnet für die Punktlagen				beobachtete Intensität
	$[\overline{1}42\frac{1}{2}^\circ, 45^\circ, 50^\circ]$	$[\overline{1}42\frac{1}{2}^\circ, 45^\circ, 50^\circ]$	$[\overline{1}42\frac{1}{2}^\circ, -45^\circ, 50^\circ]$	$[\overline{1}42\frac{1}{2}^\circ, 45^\circ, -50^\circ]$	
211	15,1	11,3	5,0	46,6	0,7
213	22,9	6,8	2,0	4,5	3,0
233	9,1	17,1	0,2	11,9	3,3
431	3,7	13,7	7,1	0,8	12
215	2,2	3,0	29,6	6,3	25
253	2,0	2,0	4,8	3,8	} 32,5
611	7,9	7,9	11,2	0,2	
415	1,6	0,0	5,9	13,7	0,3
631	0,5	3,4	1,3	4,6	0,5

hkl	Intensitäten, berechnet für die Punktlagen				beobachtete Intensität
	$[\overline{1}45^\circ, 42\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$	$[\overline{1}45^\circ, 42\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$	$[\overline{1}45^\circ, -42\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$	$[\overline{1}45^\circ, 42\frac{1}{2}^\circ, -50^\circ]$	
211	17,6	19,6	1,4	50,7	0,7
213	19,8	6,8	1,6	2,0	3,0
233	7,6	10,9	1,4	9,5	3,3
431	6,6	16,2	8,9	2,3	12
215	1,2	2,0	25,5	5,4	25
253	2,9	3,1	7,2	2,4	} 32,5
611	9,7	8,4	11,0	0,3	
415	3,4	0,4	9,1	17,8	0,3
631	0,3	7,9	3,2	2,2	0,5

Von allen 16 möglichen Kombinationen weisen nur die zwei Parametertripel $[\overline{1}42\frac{1}{2}^\circ, 45^\circ, 50^\circ]$ und $[\overline{1}45^\circ, 42\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$ in Verbindung mit der Zuordnung der Na-Atome auf die Punktlage $[\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0]$ und der Li-Atome auf die Punktlage $[\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0]$ genügende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten auf. Beide Parametertripel

Tabelle II.

$\sum h_i^2$	hkl	Intensitäten berechnet		Intensitäten geschätzt
		A ohne	B mit	
		Berücksichtigung von F -Kurven		
6	211	0,8	1,4	0,7
8 β		4,2	9,0	5
8	220	21,1	45,0	29
16 β		2,6	4,2	4,8
14	213	1,0	2,1	3,0
16	400	13,0	21,2	18
20 β		2,5	3,5	2,5
22 β		0,8	1,3	12,5
20	420	12,3	17,8	5,7
24 β		0,1	0,1	3,7
26 β		2,7	4,0	2,0
22	233	4,3	6,3	32,5
24	423	0,7	0,4	7,9
30 β		3,4	4,9	4,5
26	431	13,7	19,9	4,0
30	215	16,9	24,3	4,0
38 β		6,0	7,7	0,8
32	440	1,2	1,3	7,2
40 β		1,5	1,8	2,2
38	253	12,3	15,9	18
	611	18,2	22,6	4,8
40	620	7,8	9,0	4,8
48 β		1,0	0,8	5,5
42	415	0,0	0,0	4,4
52 β		1,5	1,0	2,2
46	631	1,1	0,7	4,0
56 β		4,0	3,5	4,0
48	444	5,0	4,0	0,8
50	435	3,1	2,7	7,2
62 β		0,9	0,7	4,4
52	640	7,6	4,8	4,4
64 β		1,0	0,7	2,2
54	633	0,0	0,0	18
	235	6,0	4,4	4,8
	217	0,2	0,0	5,5
56	642	21,0	18,2	5,7
72 β		1,1	0,8	0,5
62	651	4,1	3,6	
	273	1,0	0,4	
64	800	5,7	4,1	
66	417	1,8	1,2	
80 β		2,3	1,3	

Tabelle II (Fortsetzung).

$\sum h_i^2$	hkl	Intensitäten berechnet		Intensitäten geschätzt
		A ohne	B mit	
		Berücksichtigung von F -Kurven		
68	820	0,2	0,4	} 0,5
84 β		0,6	0,3	
70	653	0,7	0,2	—
72	660	0,5	0,5	} 7,2
	822	5,5	3,9	
88 β		4,0	0,6	
74	437	2,5	4,4	} 4,5
	834	0,9	0,5	
94 β		0,5	0,3	—
78	275	4,4	0,3	—
80	840	42,4	7,2	} 42,5
98 β		2,7	4,0	
84	842	3,4	4,5	2,2
86	655	0,0	0,4	} —
	647	4,4	0,4	
	219	0,6	0,5	
88	664	5,4	3,2	5,5
110 β		0,8	0,4	} 4,8
90	475	4,2	0,5	
	854	2,2	0,9	
94	637	0,4	0,2	} 4,2
	293	2,7	4,5	
116 β		4,4	0,3	
96	844	3,3	4,8	4,3
98	853	7,6	2,8	} 9,0
	449	6,7	2,4	
120 β		2,2	0,9	
100	860	0,0	0,0	—
102	277	4,6	0,8	} 0,9
	10.4.4	0,3	0,0	
104	862	0,5	0,5	} 2,7
	10.2.0	2,4	0,5	
128 β		0,5	0,2	
106	439	0,2	0,4	—
134 β		4,0	0,3	} 5,5
110	657	3,9	4,7	
	295	0,0	0,4	
	10.3.4	0,3	0,2	} —
144	874	0,4	0,0	
146	864	3,4	0,9	} 4,5
	10.4.0	3,0	0,9	

Tabelle II (Fortsetzung).

$\sum h_i^2$	hkl	Intensitäten berechnet		Intensitäten geschätzt
		A ohne	B mit	
		Berücksichtigung von F -Kurven		
118	649	5,8	2,1	4,4
	10.3.3	0,0	0,0	
120	10.4.2	11,8	4,7	7,2
148 β		0,2	0,0	—
122	873	4,5	1,2	—
	495	0,2	0,0	
152 β		1,2	0,4	—
126	639	2,8	1,0	3,8
	10.5.4	3,4	1,1	
	2.1.1.1	0,5	0,3	
128	880	3,1	1,2	2,3
134	677	2,0	0,3	5,5
	297	0,4	0,2	
	10.5.3	3,9	1,2	
	2.1.1.3	0,0	0,0	
136	866	0,2	0,2	—
	10.6.0	0,2	0,0	
138	875	0,2	0,0	—
	4.1.1.1	0,4	0,1	
140	10.6.2	0,2	0,0	—
142	659	1,4	0,5	—
144	12.0.0	1,1	0,1	2,2
	884	1,4	0,7	
		0,1	0,0	
176 β				1,8
146	497	0,5	0,1	
	849	3,1	0,6	
	4.3.1.1	0,4	0,1	
180 β		1,2	0,2	—
148	12.2.0	1,4	0,3	
150	10.5.5	2,1	0,5	0,6
	10.7.1	0,0	0,0	
	2.1.1.5	0,3	0,0	
		0,4	0,2	
184 β				8,3
152	10.6.4	5,2	1,8	
	12.2.2	2,9	1,0	
154	839	0,4	0,1	0,8
	12.3.1	2,4	0,5	
192 β		0,7	0,1	—
158	10.7.3	0,3	0,0	0,8
	6.1.1.1	1,9	0,2	
160	12.4.0	0,4	0,3	—

Tabelle II (Fortsetzung).

$\sum h_i^2$	hk	Intensitäten berechnet		Intensitäten geschätzt
		A ohne	B mit	
		Berücksichtigung von F -Kurven		
198 β		0,7	0,1	—
162	4.44.5	0,4	0,1	
200 β		4,8	0,2	—
164	40.8.0	0,1	0,0	—
	42.4.2	0,0	0,0	
166	697	2,7	0,6	6,8
	299	0,2	0,1	
	6.3.44	2,4	1,9	
168	40.8.2	0,0	0,4	—
170	859	2,0	0,8	0,9
	42.5.4	0,0	0,0	
212 β		0,5	0,4	—
174	40.7.5	0,7	0,0	—
	2.44.7	1,8	0,4	
	2.4.48	0,4	0,2	
176	42.4.4	0,5	0,2	3,5
216 β		5,3	0,8	
178	42.5.3	0,8	0,4	—
180	42.6.0	1,8	0,3	5,8
	40.8.4	7,4	1,4	
222 β		0,6	0,4	—
182	40.9.4	0,4	0,0	—
	6.5.44	0,0	0,0	
	2.43.3	2,5	0,5	
184	42.6.2	3,0	1,4	3,8
186	4.44.7	4,3	0,5	4,0
	8.4.44	4,0	0,4	
	4.4.48	0,0	0,0	
190	40.9.3	0,5	0,4	—
192	888	5,4	1,0	2,3
194	879	4,5	0,2	4,3
	8.3.44	0,0	0,0	
	42.7.4	0,8	0,4	
	4.3.43	2,8	0,3	
238 β		2,4	0,4	—
196	42.6.4	0,3	0,0	—
198	699	4,9	0,4	0,9
	40.7.7	2,4	0,4	
	2.43.5	4,9	0,4	
	4.4.44	0,4	0,4	
200	40.40.0	43,4	4,3	5,3
	40.8.6	4,4	0,6	
	44.2.0	4,0	0,4	

Tabelle II (Fortsetzung).

$\sum h_i^2$	hkl	Intensitäten berechnet		Intensitäten geschätzt
		A ohne	B mit	
		Berücksichtigung von F -Kurven		
202	12.7.3	0,9	0,4	2,2
206	10.9.5	0,4	0,0	4,7
	6.4.4.7	2,9	0,5	
	2.4.4.9	2,0	0,4	
	6.4.4.3	3,7	0,2	
	4.4.3.4	0,7	0,2	
208	12.8.0	3,4	0,9	4,8
210	4.4.9.5	2,2	0,2	—
	8.5.4.4	0,2	0,0	
212	12.8.2	2,6	0,4	2,2
	4.4.4.0	3,4	0,4	
214	6.3.4.3	0,4	0,4	—
	4.4.3.3	0,4	0,0	
216	10.10.4	8,6	4,5	24,5
	12.6.6	5,0	4,0	
	4.4.4.2	62,4	8,5	
218	4.4.4.9	7,3	0,7	—
	12.7.5	0,7	0,4	
	10.4.4.4	2,6	0,4	
222	2.4.3.7	5,4	0,7	2,3
	4.4.5.4	0,7	0,2	
	12.8.4	0,8	0,0	
224	12.8.4	0,8	0,0	—
226	12.9.4	6,6	0,6	2,3
230	10.9.7	4,4	0,2	4,7
	10.3.4.4	0,8	0,0	
	6.5.4.3	0,6	0,4	
	4.4.5.3	2,4	0,4	
	2.4.4.5	4,8	0,6	
232	4.4.6.0	0,4	0,4	—
234	8.7.4.4	2,9	0,2	5,2
	12.9.3	0,7	0,4	
	4.4.3.7	4,3	0,4	
	8.4.4.3	0,0	0,0	
	12.9.3	0,7	0,4	
236	4.4.6.2	0,2	0,0	—
238	6.4.4.9	47,6	0,8	3,3
	2.4.5.3	20,3	4,9	
242	8.3.4.3	2,2	0,2	2,7
	4.4.4.5	0,6	0,4	
244	12.8.6	47,0	4,6	4,4
	12.10.0	8,3	0,8	

liegen innerhalb der gegenseitigen Fehlergrenzen. Das Tripel $[[- 15^\circ, 121^\circ, 50^\circ]]$ würde jedoch, wie bereits gezeigt, für die Netzebenen mit den Indexquadratsummen 52 und 84 Intensitäten ergeben, die mit den beobachteten nicht übereinstimmen. Die Parameter der Fluoratome sind also $[[- 121^\circ, 15^\circ, 50^\circ]]$

oder in Bruchteilen der Gitterkonstante mit Berücksichtigung der Fehlergrenze $[[- 0,035 \pm 0,01, 0,04 \pm 0,01, 0,14 \pm 0,01]]$.

In der Tabelle II sind in der Kolonne A auf Grund der gefundenen Atomverteilung die berechneten Intensitäten für alle Netzebenen, an denen Reflexe auftreten können, zusammengestellt. Die berechneten Intensitäten werden mit wachsendem Glanzwinkel ähnlich wie bei den Granaten, jedoch in wesentlich stärkerem Maße, größer als die beobachteten. Zu den berechneten Intensitäten von $\sum h_i^2 = 208$ an können noch nichtberechnete Intensitäten von β -Reflexen treten. Die Intensität der β -Reflexe wurde zu 45% der der entsprechenden α -Reflexe angenommen.

5. Bestimmung der Atomlagen unter Berücksichtigung von F -Kurven.

Nach neueren Forschungen ist das Beugungsvermögen der Atome eine Funktion der Glanzwinkel (F -Kurven). Deshalb wurde die ganze Strukturbestimmung mit Berücksichtigung der F -Kurven wiederholt. Da verschiedene Autoren die F -Kurven etwas verschieden berechnet haben, wurden der Berechnung nicht theoretisch ermittelte, sondern die von W. L. Bragg¹⁾ aus seinen Untersuchungen und den Untersuchungen seiner Schüler experimentell bestimmten F -Kurven für Al, Na und Fluor zugrunde gelegt. Diese F -Kurven berücksichtigen auch die Wärmebewegung der Atome. Ihr Verlauf ist, für die $Cu-K\alpha$ -Strahlung umgerechnet, folgender:

$\sin^2 \vartheta / 2$	Al (13)	Na (14)	F (9)
0,05	10,0	8,8	7,5
0,1	9,0	7,8	6,4
0,2	7,5	6,5	5,0
0,3	6,6	5,5	4,0
0,4	6,0	4,6	3,2
0,5	5,4	4,0	2,7
0,6	4,8	3,5	2,3
0,7	4,4	3,1	2,0
0,8	4,0	2,8	1,8
0,9	3,7	2,5	1,6
1,0	3,5	2,2	1,4

1) W. L. Bragg, Z. Krist. **69**, 439. 1928.

Beim Li wurde entsprechend angenommen, daß die F -Kurve von 2,0 für $\sin^2 \vartheta/2 = 0,05$ auf 0,2 für $\sin^2 \vartheta/2 = 1,0$ abfällt. Ein Fehler in dieser Annahme würde sich wegen der niedrigen Ordnungszahl des Li beim Vergleich der Intensitäten nicht bemerkbar machen.

Die Rechnung wurde nach demselben Schema durchgeführt, wie bei der bisherigen Annahme, daß das Beugungsvermögen der Atome unabhängig vom Beugungswinkel ist.

Die Fälle, daß die F -Atome in zwei 48-zähligen Punktlagen $[m, 0, \frac{1}{4}]$ oder in drei 32-zähligen Punktlagen $[m, m, m]$ untergebracht sind, scheiden aus denselben Gründen aus wie bei der Annahme konstanten Beugungsvermögens der Atome. Für die Fälle

1. Al in $[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}]$, F in der 96-zähligen Punktlage $[m, n, p]$,
2. Al in $[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}]$, F in zwei 48-zähligen Punktlagen $[m, m + \frac{1}{4}, \frac{1}{8}]$,
3. Al in $[0, 0, 0]$ oder $[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}]$, F in je einer 48-zähligen Punktlage $[m, 0, \frac{1}{4}]$ und $[m, m + \frac{1}{4}, \frac{1}{8}]$

gibt es für jede Atomverteilung mindestens zwei Netzebenen, deren c -Werte sich um mehr als das dreifache voneinander unterscheiden, d. h., die genannten Kombinationen stellen keine mögliche Kryolithionitstruktur dar. Es genügten stets die Netzebenen $\sum h_i^2 = 8, 16, 40, 48, 56, 64, 80$ und 88.

Mit Hilfe derselben Netzebenen und der Netzebene $\{422\}$ konnten auch im Fall Al in $[0, 0, 0]$, F in $[m, n, p]$

alle F -Parametertripel ausgeschieden werden, mit Ausnahme einer Gruppe um $[15^\circ, 10^\circ, 50^\circ]$. Die beste Übereinstimmung der c -Werte für die acht Netzebenen weist das Parametertripel $[15^\circ, 12\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$ auf. Die Fehlergrenzen sind wieder $5^\circ, 7\frac{1}{2}^\circ, 5^\circ$. Der Mittelwert von $\sqrt{I_{\text{berechnet}} : I_{\text{beobachtet}}}$ ist für die genannten Ebenen:

$$c = 570 \pm 80.$$

Die Entscheidung zwischen den Punktlagen $[15^\circ, 12\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$ und $[12\frac{1}{2}^\circ, 15^\circ, 50^\circ]$ könnte mit Hilfe der Netzebenen $\sum h_i^2 = 52$ und 84 getroffen werden. Es ist die

$\sum h_i^2$	berechnete Intensität für		beobachtete Intensität
	$[15^\circ, 12\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]$	$[12\frac{1}{2}^\circ, 15^\circ, 50^\circ]$	
52	1,8	4,8	6,2
84	3,5	4,5	2,2

und das Parametertripel $[12\frac{1}{2}^\circ, 15^\circ, 50^\circ]$ das wahrscheinlichere.

Es wurde jedoch auch hier eine Reihe von Netzebenen mit den Indexquadratsummen $4n + 2$ dazu benutzt, um zwischen den acht Tripeln

$$mnp \bar{m}np \ m\bar{n}p \ m\bar{n}\bar{p} \ pnm \ \bar{p}nm \ p\bar{n}m \ p\bar{n}\bar{m}$$

zu entscheiden und dazu die *Na*- und *Li*-Atome den beiden 24-zähligen Punktlagen zuzuordnen. Die berechneten und beobachteten Intensitäten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

I. *Na* in $[\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0]$, *Li* in $[\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0]$.

<i>hkl</i>	Intensitäten, berechnet für die Punktlagen:				beobachtete Intensität
	$[\frac{1}{4}2\frac{1}{2}^{\circ}, 45^{\circ}, 50^{\circ}]$	$[\frac{1}{4}-42\frac{1}{2}^{\circ}, 45^{\circ}, 50^{\circ}]$	$[\frac{1}{4}2\frac{1}{2}^{\circ}, -45^{\circ}, 50^{\circ}]$	$[\frac{1}{4}2\frac{1}{2}^{\circ}, 45^{\circ}, -50^{\circ}]$	
211	168,3	1,4	9,2	19,4	0,7
213	2,8	2,1	52,0	11,7	3,0
233	4,2	6,3	4,9	51,5	3,3
431	5,4	19,9	10,3	1,1	12,0
215	24,2	24,3	11,1	0,0	23,0
253	0,9	15,9	0,0	0,1	32,5
611	1,6	22,6	3,4	4,8	
415	1,6	0,0	6,1	14,2	0,3
631	1,9	0,7	0,5	10,9	0,5

<i>hkl</i>	Intensitäten, berechnet für die Punktlagen:				beobachtete Intensität
	$[\frac{1}{4}5^{\circ}, 42\frac{1}{2}^{\circ}, 50^{\circ}]$	$[\frac{1}{4}-45^{\circ}, 42\frac{1}{2}^{\circ}, 50^{\circ}]$	$[\frac{1}{4}5^{\circ}, -42\frac{1}{2}^{\circ}, 50^{\circ}]$	$[\frac{1}{4}5^{\circ}, 42\frac{1}{2}^{\circ}, -50^{\circ}]$	
211	182,0	0,3	22,5	23,6	0,7
213	1,4	2,1	48,6	10,1	3,0
233	0,6	2,1	1,6	44,7	3,3
431	9,7	23,4	12,9	3,5	12,0
215	17,1	20,0	9,2	0,1	23,0
253	0,4	18,9	0,2	0,6	32,5
611	2,6	23,6	3,3	5,6	
415	3,4	0,4	9,2	18,4	0,3
631	2,2	0,6	0,1	12,2	0,5

II. *Na* in $[\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0]$, *Li* in $[\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0]$.

<i>hkl</i>	Intensitäten, berechnet für die Punktlagen:				beobachtete Intensität
	$[\frac{1}{4}2\frac{1}{2}^{\circ}, 45^{\circ}, 50^{\circ}]$	$[\frac{1}{4}-42\frac{1}{2}^{\circ}, 45^{\circ}, 50^{\circ}]$	$[\frac{1}{4}2\frac{1}{2}^{\circ}, -45^{\circ}, 50^{\circ}]$	$[\frac{1}{4}2\frac{1}{2}^{\circ}, 45^{\circ}, -50^{\circ}]$	
211	43,2	27,0	11,4	116,4	0,7
213	47,3	14,1	4,1	3,2	3,0
233	15,8	29,0	0,4	18,5	3,3
431	5,4	19,9	10,3	1,1	12,0
215	2,2	3,3	11,6	9,5	23,0
253	3,1	1,7	6,6	5,4	32,5
611	10,1	8,2	14,1	0,1	
415	1,6	0,0	6,1	14,2	0,3
631	0,8	9,6	2,4	1,0	0,5

hkl	Intensitäten, berechnet für die Punktlagen:				beobachtete Intensität
	$[[45^\circ, 42\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]]$	$[[-45^\circ, 42\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]]$	$[[45^\circ, -42\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]]$	$[[45^\circ, 42\frac{1}{2}^\circ, -50^\circ]]$	
214	50,2	47,9	2,7	426,8	0,7
213	40,9	44,4	3,2	4,4	3,0
233	43,4	48,8	2,6	44,5	3,3
434	9,7	23,4	42,9	3,5	42,0
245	4,0	4,9	33,8	7,6	25,0
253	4,2	2,8	9,6	3,6	32,5
644	42,3	8,8	43,7	0,2	
445	3,4	0,4	9,2	48,4	0,3
634	0,6	9,2	3,9	4,5	0,5

In Übereinstimmung mit den Filmdaten sind wieder nur die Intensitäten, die sich berechnen lassen, wenn die F -Atome eine der beiden, sehr wenig voneinander verschiedenen Punktlagen $[[-42\frac{1}{2}^\circ, 45^\circ, 50^\circ]]$ und $[[-45^\circ, 42\frac{1}{2}^\circ, 50^\circ]]$, die Na -Atome die Punktlage $[\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0]$ und die Li -Atome die Punktlage $[\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0]$ einnehmen. Von den beiden Parametertripeln ist wegen der besseren Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Intensitäten der Netzebenen $\sum h_i^2 = 52$ und 84 das Tripel $[[-42\frac{1}{2}^\circ, 45^\circ, 50^\circ]]$ vorzuziehen. Als Parametertripel der F -Atome erhält man also auch unter Benutzung der F -Kurven das Tripel

$$-0,035 \pm 0,04, \quad 0,04 \pm 0,04, \quad 0,44 \pm 0,04,$$

dasselbe wie zuerst ohne Berücksichtigung der F -Kurven.

In der Tabelle II, Kolonne B, sind die mit Hilfe der F -Kurven berechneten Intensitäten den beobachteten gegenübergestellt. Es ist auch hier ein deutlicher Gang erkennbar: die berechneten Intensitäten sind für kleine Glanzwinkel größer als die beobachteten, stimmen für mittlere Glanzwinkel mit den beobachteten überein und bleiben für große Glanzwinkel hinter diesen zurück. Der Gang ist also gerade entgegengesetzt dem vorhin beobachteten. Die Wirkung der F -Kurven ist jedenfalls zu stark, und eine etwas schwächere Korrektur (oder eine Zusatzkorrektur für Pulveraufnahmen?) würde wahrscheinlich berechnete Intensitäten ergeben, die mit den beobachteten besser übereinstimmen. Dagegen würde sie an der Atomverteilung sicher nichts ändern.

Es wurde vor kurzem als wünschenswert bezeichnet¹⁾, daß alle älteren Silikatstrukturen, die noch ohne Verwendung der F -Kurven berechnet wurden, mit Hilfe dieser Kurven neu bestimmt werden sollten. Dies würde auch für die Granatstruktur gelten. Die Parallelberechnungen am Kryolithionit zeigen jedoch, daß die Einführung der F -Kurven das Struktur-

4) W. Zachariasen, Videnskapsselsk. Skr. I. 1928 (Oslo), 42.

bild innerhalb der durch die Intensitätsbestimmung gegebenen Fehlergrenzen nicht ändert. Danach ist es auch sehr wahrscheinlich, daß eine Neubestimmung der Granatstruktur bei verfeinerten Methoden nur eine größere Genauigkeit der Sauerstoff-Parameter zur Folge haben wird.

6. Atomabstände.

Wegen der großen Ähnlichkeit zwischen den Strukturen des Kryolithionits und der Granate, kann bei der Erläuterung der Kryolithionit-

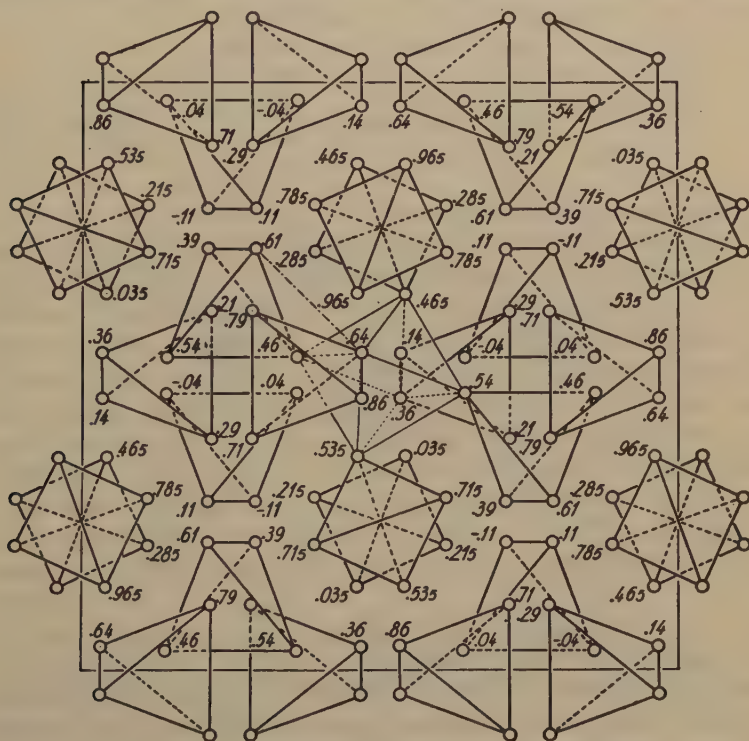


Fig. 4. Verteilung der Fluoratome im Elementarwürfel.

Die Zahlen geben die x -Koordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstante an.

struktur im allgemeinen auf das bei den Granaten Gesagte hingewiesen werden¹⁾. Ausführlicher behandelt seien hier nur noch die Atomabstände.

Die Fig. 4 stellt einen Elementarwürfel, projiziert auf die (001)-Ebene, dar. Die neben den Atomen hingeschriebenen Zahlen geben den x -Parameter der einzelnen Atome, und zwar als Bruchteile der Gitterkonstanten an; die Null vor dem Komma ist fortgelassen. Hervorgehoben sind die

¹⁾ G. Menzer, Z. Krist. **69**, 390—396. 1928.

tetraederähnlichen tetragonalen Bisphenoide, in deren Spitzen die Fluor-
atome liegen, die sich zu vieren um ein *Li*-Atom gruppieren. Angedeutet
ist auch ein »Oktaeder«, das von 6 Fluoratomen um ein *Al*-Atom ge-
bildet wird. Jedes Fluoratom gehört einem »Tetraeder« und einem
»Oktaeder« an. Die »Tetraeder«-Kanten sind paarweise 2,83 Å und 2,96 Å;
die »Oktaeder«-Kanten je 6 mal 2,53 Å und 2,60 Å. Das Mittel aus diesen

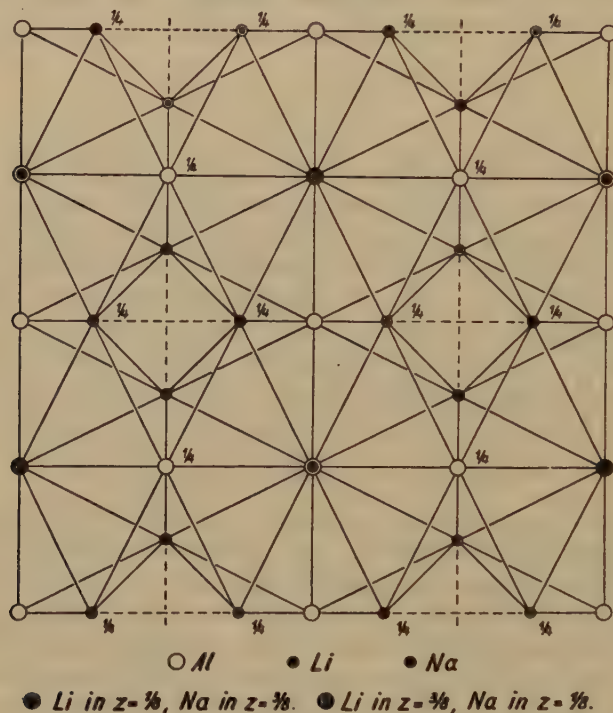


Fig. 2. Verteilung der Metallatome in der unteren Hälfte des Elementarwürfels.

Die mit $\frac{1}{4}$ bezeichneten Atome befinden sich in der Höhe $\frac{a_c}{4}$ über der Projektions-
ebene. Die nicht näher bezeichneten Atome liegen in der Projektionsebene.

Abständen zwischen zwei Fluoratomen beträgt 2,65 Å. Der Abstand zwischen
zwei Fluoratomen ist nach der Ionenradienhypothese 2,66 Å. Berücksichtigt
man die Fehlergrenze der Abstände zwischen je zwei Fluoratomen, die
durch die Fehlergrenze der Fluorparameter bedingt wird und etwa 0,2 Å
beträgt, so kann man sagen, daß je vier Fluoratome um ein *Li*-Atom und
je sechs Fluoratome um ein *Al*-Atom ungefähr eine dichteste Kugelpackung
bilden. Das ganze Gitter stellt jedoch keine Kugelpackung dar, weil die
Vierer- und Sechserpackungen nicht parallel liegen. Die Packungen eines

»Tetraeders« und eines »Oktaeders« sind um das gemeinsame Fluoratom aus der Parallelstellung heraus gedreht, wobei sich ein Fluoratom des »Tetraeders« einem Fluoratom des »Oktaeders« bis auf ungefähr den doppelten Ionenradius des Fluors nähert. Zwei solche Fluoratome sind in der Fig. 1 durch eine strichpunktierte Linie verbunden; ihr Abstand beträgt 3,04 Å.

In der Fig. 2 sind die positiven Ionen der unteren Hälfte des Elementarwürfels eingetragen. Die Abstände sind:

	experimentell	berechnet für	
	gefunden	Atomradien	Ionenradien
<i>Li-Al</i>	3,39 Å	2,99 Å	4,35 Å
<i>Na-Al</i>	3,39	3,29	4,55
<i>Li-Na</i>	3,02 } 3,70 }	3,42	4,76

Die Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen und den auf Grund der Atomradienhypothese gefolgerten Abständen ist befriedigend. In der Abbildung sind die benachbarten positiven Ionen durch Striche verbunden; die etwas zu kleinen Abstände *Li-Na* (3,02 Å) sind durch gestrichelte Linien ausgedrückt. Alle Linien der Fig. 2 stellen Abstände dar, die ungefähr der Summe der betreffenden Atomradien entsprechen. Würde man um die positiven Ionen Kugeln mit den Radien der neutralen Atome legen, so ergeben die positiven Ionen allein eine hinreichende Raumerfüllung. In einem Teil der Lücken zwischen den Sphären der positiven Ionen sitzen die Fluoratome, allerdings nicht mit Ionenradien von 4,33 Å, sondern mit Radien von rund 0,6 Å, wie sie etwa den alten Bragg'schen Atomradien und den Radien der neutralen Atome nach Goldschmidt entsprechen.

Legt man jedoch, wie üblich, um jedes Fluorion eine Kugel mit dem Radius von 4,33 Å, so ist das Kryolithionitgitter im wesentlichen von den Fluorionen bestimmt und erfüllt. Die positiven Ionen liegen dann in den Lücken zwischen den Fluorionen; ihre Sphären haben die Radien der positiven Ionen nach Goldschmidt.

Die beiden Packungen der Fig. 1 und 2 sind durch die Abstände zwischen den Metallionen und den Fluorionen verbunden. Diese Abstände betragen beim Kryolithionit:

	experimentell	berechnet für
	gefunden	Ionenradien
<i>Li-F</i>	4,80 Å	2,44 Å
<i>Na-F</i>	2,40 } 2,58 }	2,34
<i>Al-F</i>	4,81	1,90

Um allen Bindungen gerecht zu werden, kann man um jedes Ion zwei Kugeln legen entsprechend dem Radius des neutralen Atoms und dem des geladenen Ions. Dann berühren sich bei zwei Ionen gleichen Vorzeichens stets nur die äußeren Sphären. Bei Ionen verschiedenen Vorzeichens durchschneiden sich die äußeren Sphären, so daß die äußere Sphäre des einen Ions die innere des anderen berührt und umgekehrt.

Die letzte Betrachtung zeigt, daß der Abstand zwischen zwei verschieden geladenen Ionen A und B kleiner ist als das Mittel aus den Abständen zwischen je zwei gleichgeladenen Ionen $A-A$ und $B-B$. Die nächstliegende Erklärung dafür ist, daß die Atomabstände von den Valenzelektronen bzw. der überschüssigen Kernladung beeinflusst werden. Dann müßten die Abstände zwischen gleichgeladenen Ionen größer, zwischen verschieden geladenen kleiner sein als die Abstände zwischen neutralen Atomen. Für die Abstände zwischen zwei positiven Ionen trifft das im allgemeinen zu; auch beim Kryolithionit sind von den vier Abständen $Li-Al$, $Na-Al$ und zweimal $Li-Na$ drei größer als die Abstände zwischen neutralen Atomen. Die Radien negativer Ionen sind nach der Goldschmidtschen Ionenradienhypothese stets wesentlich größer als die Radien der entsprechenden neutralen Atome. Leider sind die Strukturen elektronegativer Elemente bisher nicht genügend bestimmt. Man kann jedoch aus den spezifischen Gewichten schließen, daß die Atomradien bedeutend größer sein müssen, als wie sie von Goldschmidt angegeben werden, so daß sie nicht sehr hinter den Ionenradien zurückbleiben dürften. Unter dieser Annahme sind dann auch die Abstände zwischen verschieden geladenen Atomen stets kleiner als zwischen den entsprechenden neutralen Atomen.

Wenn die Atomladungen zweier benachbarter Atome auf ihren Abstand einen Einfluß ausüben, so ist zu erwarten, daß der Abstand auch von den Ladungen der umgebenden Atome abhängig ist. Vielleicht beruht, wenigstens zum Teil, auf diesem Einfluß der umgebenden Ladungen die Polarisierung der Ionensphären. Auch die starke Annäherung zwischen Li - und Na -Atomen dürfte eine Polarisationserscheinung sein.

7. Zusammenfassung.

Das Gitter des Kryolithionits ist kubisch raumzentriert mit der Kantenlänge

$$a_w = 12,097 \pm 0,004 \text{ \AA}.$$

Der Elementarwürfel enthält acht Moleküle $Li_3Na_3Al_2F_{12}$. Die Raumgruppe ist O_h^{10} . Das berechnete spezifische Gewicht beträgt $2,794 \pm 0,003$. Die Na -Atome befinden sich in der 24zähligen Punktlage $[0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}]$, die Li -Atome in der 24zähligen Punktlage $[0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}]$ und die Al -Atome in der

16zähligen Punktlage $[0, 0, 0]$. Die Fluoratome nehmen die 96zählige Punktlage

$$0,035 \pm 0,01; \quad 0,04 \pm 0,01; \quad 0,64 \pm 0,01 \quad \text{ein.}$$

Die Struktur wurde sowohl unter der Annahme eines vom Glanzwinkel unabhängigen Beugungsvermögens der Atome als mit Berücksichtigung von F -Kurven berechnet. Es ergab sich in beiden Fällen die gleiche Atomverteilung.

Die Kryolithionitstruktur gehört dem Granattyp an. Die Si -Atome des Granats sind durch Li -Atome, die Atome der zweiwertigen Metalle

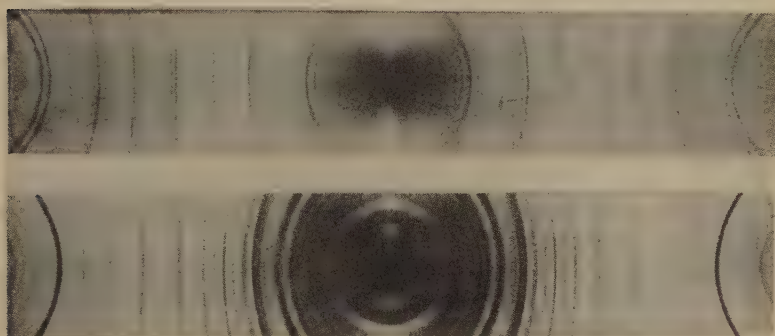


Fig. 3. Pulveraufnahmen des Kalktongranats von Xalostoc in Mexiko (oben) und des Kryolithionits von Ivigtut in Grönland (unten).

Die äußersten starken Linien sind auf beiden Aufnahmen die Reflexe an Netzebenen mit der Indexquadratsumme 246.

durch Na -Atome, die Sauerstoffatome innerhalb der Fehlergrenzen der Parameter durch Fluoratome ersetzt. Beiden Gittern gemeinsam ist die Lage der dreiwertigen Metallatome.

Daß die Struktur des Kryolithionits der der Granate ganz ähnlich gefunden wurde, darf wohl als eine Bestätigung der Granatstruktur betrachtet werden, um so mehr als die Intensitäten der entsprechenden Reflexkurven im allgemeinen sehr verschieden sind (Fig. 3). Diese Verschiedenheit der Intensitäten ist vor allem darauf zurückzuführen, daß bei den Granaten das Beugungsvermögen der Sauerstoffatome neben dem der übrigen Atome eine untergeordnete Rolle spielt, während im Kryolithionit die Röntgenstrahlen hauptsächlich an den Fluoratomen gebeugt werden.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Berlin,
Juli 1930.

Eingegangen den 5. August 1930.

18. The refractive indices of mixed crystals of magnesium sulphate and zinc sulphate.

By

Mary W. Porter, B. Sc. (Oxon.).

(With 2 figures.)

Summary of contents.

Introduction.

Experimental:

1. Selection of material.
2. Preparation of mixed crystals.
3. Method of analysis.
4. Determination of the densities of magnesium sulphate and zinc sulphate.
5. Determination of the refractive indices of the pure salts and of nine mixtures.
6. Tables of the refractive indices.
7. Statement of results.

Introduction.

In an earlier paper, "A Contribution to the Study of the Optical Properties of Mixed Crystals"¹), an account was given of previous investigations into the relation between the optical properties of mixed crystals and their chemical composition. It is only necessary to repeat here, that these investigations, carried out chiefly by Dufet²), Lavenir³) and Wulff⁴), did not result in the same conclusions. Dufet and Lavenir decided that a linear relation existed between the refractive indices of mixed crystals and their chemical composition, whereas Wulff's final conclusion was that no such relation existed. The only direct measurements of the three principal refractive indices of mixed crystals, belonging either to the orthorhombic or monoclinic systems, were made by Lavenir, who used mixtures of the orthorhombic salts, potassium sodium tartrate and ammonium sodium tartrate (the seignette salts). Although his measurements were carried out with great accuracy, the conclusions he based upon them are open to criticism, because, in the first place, the crystals

1) Pr. Roy. Soc., A, **109**, 78. 1925. 2) H. Dufet, Bl. Soc. Min., **1**, 58. 1878, and **3**, 480. 1880. 3) A. Lavenir, Bl. Soc. Min. **17**, 453. 1894. 4) G. Wulff, Z. Krist. **36**, 4. 1902, and **42**, 6, 558. 1907.

were not homogeneous, and, in the second, the indices of the two pure salts are too close to one another¹⁾).

Since no certain conclusion was reached in these papers there seemed room for further investigation. A study of the optical properties of mixed crystals belonging to the monoclinic system was therefore made in the paper already referred to, where the measurements of the refractive indices of ten mixtures of ammonium magnesium chromate and rubidium magnesium chromate are given. The conclusions deduced from these measurements are as follows: — (1) "The variation of the principal refractive index for vibrations along the symmetry-axis is directly proportional to the composition as expressed in volume or molecular percentage, and is represented by a straight line. (2) The other two principal refractive indices are also continuous functions of the composition, but their variation is represented by curves."

As a second step in these investigations, experiments on mixed crystals belonging to the orthorhombic system were undertaken and these form the subject of the present paper.

Experimental.

1. Selection of material.

The following considerations determined the selection of the material for the mixed crystals. It is essential that the two salts should mix in all proportions and form homogeneous mixed crystals. For the formation of homogeneous mixtures, closeness in molecular volume is necessary, although it is not always sufficient to ensure this. A case in point will be mentioned later (see ammonium and thallium ditartrate, p. 294). The crystals must be of suitable size for work with the Abbe refractometer and their surfaces must be plane and possess a natural polish. Further, the mixtures must be of such a nature chemically that they can be accurately analysed by chemical methods; or alternatively, their densities must differ to such a degree that the composition of any mixture can be accurately determined by its density. The optical character of the two salts must also be considered. The refractive indices must not resemble each other too closely as in this case no reliable test of their relation to the chemical composition can be made.

1) Potassium sodium tartrate, (double refraction positive, axial plane $b\{010\}$, 4st mean line = a -axis). Lavenir, (op. cit.) gives the following values (Na) $\alpha = 1.4900$, $\beta = 1.4920$, $\gamma = 1.4954$. Ammonium sodium tartrate, (double refraction negative, axial plane $a\{100\}$, 4st mean line = c -axis). Lavenir gives the following values (Na) $\alpha = 1.4953$, $\beta = 1.4985$, $\gamma = 1.4996$.

Trial mixtures of a number of pairs of isomorphous salts were made, including the anhydrous sulphates of ammonium and rubidium, the sulphates of magnesium and nickel, and of magnesium and zinc and various ditartrates of the alkali metals, and of ammonium and thallium.

	Molecular volume	α	β	γ
(a) Ammonium sulphate Am_2SO_4	74.04	4.5209	4.5230	4.5330 ¹⁾
Rubidium sulphate Rb_2SO_4	73.34	4.5134	4.5133	4.5144 ¹⁾

Mixtures of these salts have already been worked upon by Wulff²⁾, who measured the double refraction of three mixtures, and from his investigation concluded that no linear relation existed between the refractive indices and the chemical composition of the mixtures. His conclusions were not based upon the direct measurements of the refractive indices, but upon measurement of the double refraction, a very small quantity. Although this isomorphous pair seemed very suitable for several reasons, the natural surfaces of the mixed crystals were found to be both too dull and too uneven for work with the Abbe refractometer. An attempt was made to determine the indices by the prism method, but natural surfaces were again found to be too dull and when glass covers were added the difficulty was not overcome, as many of the crystals were not completely clear.

	Molecular volume	α	β	γ
(b) Magnesium sulphate $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	446.84	4.4324	4.4554	4.4605 ³⁾
Nickel sulphate $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$	443.75	4.4693	4.4893	4.4923 ⁴⁾

This pair had been examined by Dufet⁴⁾, who determined the index for five mixtures. Four of these determinations agreed well with a linear relation between the refractive index and the chemical composition. The fifth was not satisfactory, but he suggests that this was owing to a doubtful chemical analysis. The prism faces of these mixtures were found, by the present author, to show striations and the other faces were too poor for use with the refractometer, so the pair was abandoned.

(c) The ditartrates of the alkali metals potassium, rubidium and caesium and of ammonium and thallium⁵⁾.

¹⁾ A. E. H. Tutton, (Journ. chem. Soc. London, **83**, 4049. 1903) gives these values. ²⁾ G. Wulff, Z. Krist. **42**, 6, 558. 1907. ³⁾ Values determined by the author.

⁴⁾ H. Dufet, Bl. Soc. Min. **1**, 58. 1878. ⁵⁾ M. W. Porter, Z. Krist **68**, 6, 531. 1928.

	Molecular volume	α	β	γ
Potassium ditartrate $KH \cdot H_4C_4O_6$	94.82	1.5405	1.5498	1.5900
Rubidium ditartrate $RbH \cdot H_4C_4O_6$	104.34	1.5404	1.5495	1.5833
Ammonium ditartrate $AmH \cdot H_4C_4O_6$	99.84	1.5204	1.5614	1.5904
Caesium ditartrate $CsH \cdot H_4C_4O_6$	109.00	1.5206	1.5558	1.5820
Thallium ditartrate $TlH \cdot H_4C_4O_6$	104.13	1.6609	1.6872	1.7046

It was thought that this series of isomorphous salts might possibly yield a pair suitable for the purpose in hand, and accordingly the refractive indices and the densities of the five simple salts were determined. The two most promising pairs, ammonium and rubidium, ammonium and thallium, were considered; but the first pair had to be rejected as the refractive indices too closely resembled each other, while the second pair gave mixed crystals which were not homogeneous.

	Molecular volume	α	β	γ	$2E$
(d) Magnesium sulphate					
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	446.84	1.4324	1.4554	1.4605 ¹⁾	78°48'2)
Zinc sulphate					
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	446.44	1.4567	1.4800	1.4840 ¹⁾	70°57'2)

Mixtures of these two salts were studied by Dufet²⁾, who measured the optic axial angle of five mixtures. On the assumption that the relation between the refractive indices and the chemical composition was a linear one, he calculated the indices of the five mixtures. From these he calculated the values of the optic axial angles, and found them to be in complete agreement with his observed values of the same angle. The variation of the optic axial angle, from one pure salt to the other, is only 7°24', and therefore a change of 4% in the chemical composition of a mixture corresponds to $4\frac{1}{2}'$, which would be unrecognizable. Mixtures of these two salts were examined by the present author, and although the natural polish and planeness of surface of the crystal faces were by no means perfect, they were finally selected as the pair for the present investigation. A change of 4% in the chemical composition of the mixtures corresponds to a change of about 0.00024 in the value of any one of the three principal indices.

No optical anomalies were observed in the mixed crystals, which appeared to be homogeneous throughout the series.

1) Values determined by the author.

2) Values given by H. Dufet, Bl. Soc. Min. 3, 480. 1880.

2. Preparation of mixed crystals.

Mixed crystals were made containing varying proportions from 0 per cent. to 100 per cent. by weight magnesium sulphate. The combined weight was in each case 100 grams. This weight was dissolved in

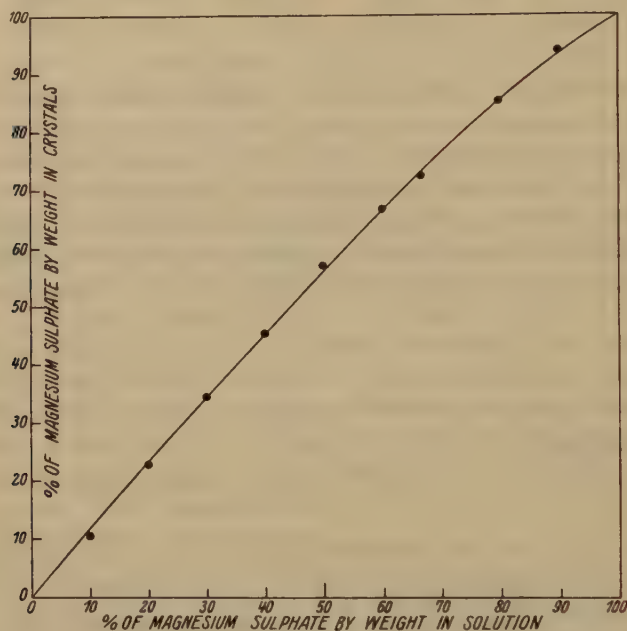


Fig. 4.

Table showing relation between the composition of the solution and composition of the mixed crystals.

No. of mixture	% by weight magnesium sulphate in solution	% by weight magnesium sulphate in crystals	% by weight zinc sulphate in crystals	Total
1	10	10.40	89.34	99.74
2	20	22.76	77.05	99.81
3	30	34.44	65.75	100.19
4	40	45.20	54.92	100.12
5	50	56.95	42.93	99.88
6	60	66.59	33.30	99.89
7	66.67	72.23	27.79	100.02
8	80	85.24	14.76	99.97
9	90	94.08	6.10	100.18

100 cc. water and left in a desiccator, in the presence of sulphuric acid, for some weeks, during which time the solution evaporated and crystals slowly grew. The crop of each mixture weighed from about 8 to 16 grams. The relation between the composition of the solution taken and that of the mixed crystals separating out, as found by analysis, is shown in the following table and diagram (see Fig. 4). First crops only were used for the curve.

3. Method of analysis.

The method of analysis was gravimetric, and the proportions of magnesium and zinc in each mixture were estimated. The amount taken for an analysis was 1 gr., or 1.2000 gr. The zinc was first precipitated from the solution containing the mixture, as zinc sulphide by H_2S in the presence of formic acid. After filtration the zinc sulphide was dissolved in dilute hydrochloric acid and precipitated as zinc ammonium phosphate, by means of ammonium phosphate, either in a neutral, or in a slightly acid solution. The zinc ammonium phosphate was ignited and weighed as zinc pyrophosphate.

The magnesium in the filtrate was precipitated as magnesium ammonium phosphate by adding gradually sodium ammonium hydrogen phosphate (microcosmic salt) to the boiling solution.

The precipitate was converted into magnesium pyrophosphate by ignition and weighed as such¹). Each analysis was checked by a duplicate one.

4. Determination of the densities of magnesium sulphate and zinc sulphate.

It was necessary to determine the densities of the two pure salts in order to calculate the percentage by volume of magnesium sulphate in the mixtures. The determination was carried out by means of the Westphal balance, using methylene iodide as the heavy liquid and diluting with benzene.

Magnesium sulphate, density = 1.679²) (referred to water at 4° C.)³)

Zinc sulphate, density = 1.968⁴) (referred to water at 4° C.)⁵)

1) For further details on these analyses, see Cumming and Kay whose directions were closely followed; A Text-book of Quantitative Chemical Analysis by A. C. Cumming and S. A. Kay (Gurney and Jackson, 1922).

2) Values given by other authors vary from 1.665 to 1.694.

3) Temperature of the laboratory = 18° C.

4) Values given by other authors vary from 1.93 to 2.04.

5) Temperature of the laboratory = 18° C.

5. Refractive indices of the two pure salts and of nine mixtures.

An Abbe refractometer with glass hemisphere made by Zeiss¹⁾ was employed for the determination of the refractive indices. Sodium light was used throughout. Natural surfaces of the crystals were used, and with the exception of the two pure salts, the surfaces selected were always those of the prism faces $m\{110\}$, as these alone were sufficiently good. The false index obtained with the Abbe refractometer was eliminated in the case of the pure salts by measurements made on faces of a second form. The two intermediate indices, β and the false index, were found to lie well apart from each other, as well as from α and γ . As regards β and the false index in the mixtures, one index was found to lie on a practically straight line drawn from the β value for zinc sulphate to the corresponding value for magnesium sulphate, and the other on a straight line joining up the two false indices determined for pure salts. The former value was accepted as β for the mixtures.

For convenience the general optical scheme of the two salts will be recalled here. The axial plane for both is $c(001)$ and the first mean line is the symmetry-axis b . The double refraction is negative. The values of the refractive indices and of the optic axial angles have already been given (see p. 291).

Each crop of crystals used for the determination of the refractive indices was analysed. Five only of the nine crops were used for the curve on p. 292, as the remaining 4 crops were not first ones.

6. Tables of the refractive indices.

Zinc sulphate.

Refractive indices (sodium light)²⁾.

Crystal	Form	α	β	γ
1	$m(110)$	4.4570	4.4804	4.4842
1	$m(110)$	4.4574	4.4804	4.4839
1	$m(110)$	4.4568	4.4802	4.4844
2	$m(110)$	4.4566	4.4793	4.4841
3	$b(010)$	4.4561	4.4796	4.4832
3	$m(110)$	4.4565	4.4802	4.4842
Mean ³⁾		4.4567	4.4800	4.4840

1) C. Pulfrich, Z. Krist. **30**, 568. 1899. 2) Temperature of the laboratory = 46–48° C. 3) H. Dufet (Bl. Soc. Min. **3**, 488. 1880) gives the following values (for sodium light), $\alpha = 4.45683$, $\beta = 4.48040$, $\gamma = 4.48445$. Topsøe und Christiansen (Ann. Chim. et Physique [5], **1**, 60. 1874) give the values (for sodium light). $\alpha = 4.4568$, $\beta = 4.4804$, $\gamma = 4.4836$.

Mixture 1.

Composition by weight.

$$\begin{array}{rcl} \text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & = & \frac{\%}{9.24} \\ \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & = & \frac{90.76}{100.00} \end{array}$$

Refractive indices (sodium light)¹⁾.

Crystal	α	β	γ
1	4.4537	4.4774	4.4809
2	4.4537	4.4774	4.4817
2	4.4544	4.4775	4.4842
2	4.4539	4.4773	4.4815
3	4.4536	4.4773	4.4807
Mean	4.4538	4.4773	4.4812

Mixture 2.

Composition by weight.

$$\begin{array}{rcl} \text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & = & \frac{\%}{22.72} \\ \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & = & \frac{77.44}{100.16} \end{array}$$

Refractive indices (sodium light)²⁾.

Crystal	α	β	γ
1	4.4497	4.4739	4.4782
2	4.4504	4.4736	4.4782
2	4.4506	4.4744	4.4779
3	4.4503	4.4739	4.4779
4	4.4505	4.4739	4.4784
Mean	4.4502	4.4739	4.4781

Mixture 3.

Composition by weight.

$$\begin{array}{rcl} \text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & = & \frac{\%}{34.78} \\ \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & = & \frac{64.95}{99.73} \end{array}$$

1) Temperature of the laboratory 19—19½° C. 2) Temperature of the laboratory 17—19° C.

Refractive indices (sodium light)¹).

Crystal	α	β	γ
1	1.4477	1.4740	1.4748
2	1.4475	1.4742	1.4753
3	1.4475	1.4708	1.4750
4	1.4475	1.4744	1.4754
5	1.4468	1.4707	1.4750
Mean 1.4474		1.4710	1.4750

Mixture 4.

Composition by weight.

$$\begin{array}{r}
 \% \\
 MgSO_4 \cdot 7 H_2O = 45.20 \\
 ZnSO_4 \cdot 7 H_2O = 54.92 \\
 \hline
 100.12
 \end{array}$$

Refractive indices (sodium light)²).

Crystal	α	β	γ
1	1.4450	1.4682	1.4721
2	1.4453	1.4682	1.4719
3	1.4450	1.4680	1.4721
4	1.4450	1.4686	1.4718
5	1.4446	1.4682	1.4721
Mean 1.4450		1.4682	1.4720

Mixture 5.

Composition by weight.

$$\begin{array}{r}
 \% \\
 MgSO_4 \cdot 7 H_2O = 56.95 \\
 ZnSO_4 \cdot 7 H_2O = 42.93 \\
 \hline
 99.88
 \end{array}$$

Refractive indices (sodium light)³).

Crystal	α	β	γ
1	1.4426	1.4657	1.4698
2	1.4426	1.4657	1.4696
3	1.4426	1.4660	1.4700
4	1.4422	1.4655	1.4700
4	1.4424	1.4659	1.4700
Mean 1.4425		1.4658	1.4699

1) Temperature of the laboratory 48—20° C. 2) Temperature of the laboratory 48—19° C. 3) Temperature of the laboratory 46½—19° C.

Mixture 6.

Composition by weight.

$$\begin{array}{rcl}
 & \% & \\
 \text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & = & 66.59 \\
 \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & = & 33.30 \\
 \hline
 & & 99.89
 \end{array}$$

Refractive indices (sodium light)¹⁾.

Crystal	α	β	γ
1	1.4407	1.4628	1.4672
2	1.4402	1.4635	1.4674
2	1.4398	1.4634	1.4674
2	1.4405	1.4626	1.4673
3	1.4398	1.4628	1.4676
Mean 1.4402		1.4630	1.4674

Mixture 7.

Composition by weight.

$$\begin{array}{rcl}
 & \% & \\
 \text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & = & 72.23 \\
 \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & = & 27.79 \\
 \hline
 & & 100.02
 \end{array}$$

Refractive indices (sodium light)²⁾.

Crystal	α	β	γ
1	1.4385	1.4647	1.4658
2	1.4385	1.4649	1.4658
3	1.4385	1.4624	1.4656
4	1.4385	1.4649	1.4662
5	1.4383	1.4620	1.4660
Mean 1.4385		1.4620	1.4659

Mixture 8.

Composition by weight.

$$\begin{array}{rcl}
 & \% & \\
 \text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & = & 81.37 \\
 \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & = & 18.69 \\
 \hline
 & & 100.06
 \end{array}$$

1) Temperature of the laboratory 13—20° C.

2) Temperature of the laboratory 18—20° C.

Refractive indices (sodium light)¹⁾.

Crystal	α	β	γ
1	4.4364	4.4597	4.4640
2	4.4364	4.4595	4.4640
3	4.4369	4.4597	4.4648
4	4.4365	4.4604	4.4650
5	4.4365	4.4599	4.4646
Mean 4.4364		4.4598	4.4645

Mixture 9.

Composition by weight.

$$\begin{array}{r}
 \% \\
 \text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = 94.08 \\
 \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = 6.40 \\
 \hline
 100.48
 \end{array}$$

Refractive indices (sodium light)²⁾.

Crystal	α	β	γ
1	4.4335	4.4568	4.4649
1	4.4339	4.4566	4.4621
1	4.4339	4.4570	4.4647
1	4.4344	4.4566	4.4647
2	4.4339	4.4568	4.4623
Mean 4.4339		4.4568	4.4649

Magnesium sulphate.

Refractive indices (sodium light)³⁾.

Crystal	Form	α	β	γ
1	<i>m</i> (110)	4.4319	4.4552	4.4606
2	<i>o</i> (111)	4.4320	4.4555	4.4606
3	<i>m</i> (110)	4.4324	4.4554	4.4606
4	<i>m</i> (110)	4.4324	4.4548	4.4605
5	<i>m</i> (110)	4.4319	4.4547	4.4603
Mean ⁴⁾ 4.4324		4.4554	4.4605	

1) Temperature of the laboratory 48—49° C. 2) Temperature of the laboratory 20—20½° C. 3) Temperature of the laboratory 48—50° C.

4) Dufet, (op. cit.) gives the following values (for sodium light): $\alpha = 4.43207$, $\beta = 4.45529$, $\gamma = 4.46083$. — G. A. von Borel (Z. Krist. 28, 105. 1897) gives the values (for sodium light): $\alpha = 4.43253$, $\beta = 4.45540$, $\gamma = 4.46090$.

Summary table of refractive indices (sodium light).

Mixture	Magnesium sulphate		α	β	γ
	% by wgt.	% by vol.			
	0.00	0.00	1.4567	1.4800	1.4840
1	9.24	10.66	1.4538	1.4778	1.4812
2	22.72	25.59	1.4502	1.4739	1.4784
3	34.78	38.56	1.4474	1.4710	1.4750
4	45.20	49.40	1.4450	1.4682	1.4720
5	56.95	60.86	1.4425	1.4658	1.4699
6	66.59	70.09	1.4402	1.4630	1.4674
7	72.23	75.29	1.4385	1.4620	1.4659
8	81.37	83.64	1.4364	1.4598	1.4645
9	94.08	94.76	1.4339	1.4568	1.4619
	100.00	100.00	1.4321	1.4554	1.4605

7. Statement of results.

The three refractive indices were plotted against percentage by volume, which in this case is almost identical with the molecular percentage (see Fig. 2), and were found to lie upon straight lines. When

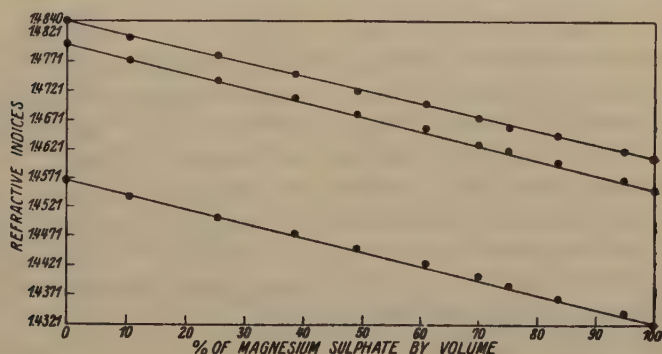


Fig. 3.

plotted against percentage by weight a linear relation is also apparent. The following table shows the differences between the measured indices, and indices calculated as proportional (1) to composition by weight, (2) to composition by volume; excess of measured over calculated values being considered plus.

The results may be expressed shortly as follows: — In mixtures of magnesium sulphate and zinc sulphate, the variations of the principal refractive indices are directly proportional to the composition, as expressed in volume or molecular percentage, or in percentage by weight,

Table showing differences between the calculated and measured indices.

Mixture	1.			2.		
	Calculated according to % by weight			Calculated according to % by volume		
1	— 0.0006	— 0.0004	— 0.0006	— 0.0003	0.0000	— 0.0003
2	— 0.0009	— 0.0004	— 0.0006	— 0.0002	0.0003	0.0001
3	— 0.0007	— 0.0003	— 0.0008	0.0002	0.0006	0.0001
4	— 0.0006	— 0.0005	— 0.0014	0.0004	0.0004	— 0.0005
5	— 0.0002	0.0000	— 0.0007	0.0008	0.0010	0.0002
6	— 0.0001	— 0.0004	— 0.0009	0.0008	0.0005	— 0.0001
7	— 0.0004	0.0000	— 0.0011	0.0003	0.0008	— 0.0004
8	— 0.0003	0.0001	— 0.0004	0.0003	0.0006	0.0002
9	0.0004	0.0002	0.0000	0.0005	0.0004	0.0002

and they may be represented by three straight lines. This is in agreement with the variation of the principal refractive index for vibrations along the symmetry-axis *b*, observed in the monoclinic mixtures already investigated, when the chemical composition is expressed in volume, or molecular percentage, but not when it is expressed in percentage by weight.

These results afford a particular illustration of the conclusion of Dufet and Lavenir that a linear relation exists between the refractive indices of mixed crystals and their chemical composition; they are at variance with the conclusion drawn by Wulff from his experiments with mixtures of ammonium sulphate and rubidium sulphate.

It gives me great pleasure to thank Professor Bowman for valuable criticism, and for kindly allowing me to carry out this work in the Mineralogical Department of the University Museum. I would like also to thank Mr. E. G. J. Hartley, M. A. for useful suggestions in connection with the chemical analyses of the mixtures.

Oxford, July 22nd, 1930.

Received July 25th, 1930.

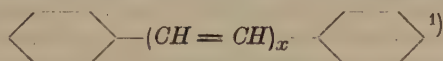
19. Die Kristallstruktur der Diphenylpolyene.

Von

J. Hengstenberg, Ludwigshafen a. Rh. und R. Kuhn, Zürich.

(Mit 5 Textfiguren.)

Als Ergänzung der chemischen Methoden hat sich gerade bei polymerhomologen Reihen die Röntgenanalyse oft nützlich erwiesen. Bei normalen Kohlenwasserstoffen und Fettsäuren, bei den von H. Staudinger dargestellten Polymerisationsprodukten des Formaldehyds und des Cyclopentadiens lassen sich mit ihrer Hilfe ziemlich weitgehende Aussagen über die Form der durch Polymerisation entstandenen Moleküle machen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Feststellung der Form und des Aufbaues von Molekülen, in denen Kohlenstoffketten mit konjugierten Doppelbindungen vorkommen und denen folgende Strukturformel zugeschrieben wird:



Die Untersuchung dieser Diphenylpolyene, deren Farbe mit wachsender Kettenlänge von schwachgelb in rot übergeht, schien wegen des Zusammenhangs mit den natürlichen Farbstoffen der Carotinreihe interessant.

Sämtliche Produkte, außer dem Diphenyltetradeaheptaen ($x = 7$), können in Einkristallen erhalten werden. Infolgedessen sind die Dimensionen des kristallographischen Elementarkörpers durch Schichtlinien-aufnahmen mit großer Sicherheit zu bestimmen. Zur Indizierung der Reflexe, zur Bestimmung des Kristallsystems sowie zum Studium der Auslöschungen wurde das Weissenberg-Bühmsche Röntgengoniometer herangezogen.

Wir geben im folgenden kurz die Ergebnisse der Messungen an²⁾.

A. Die niederen (monoklinen) Polyene ($x = 2, 3, 4$).

I. Diphenylbutadien. $\langle \text{ } \rangle - CH = CH - CH = CH - \langle \text{ } \rangle$

Die Kristallklasse ist wegen der schlecht ausgebildeten Kristalle nicht goniometrisch bestimmbar. Die Symmetrie der aus Eisessig und Benzol-Alkohol erhaltenen Tafeln nach (004) spricht für die monoklin prismatische Klasse C_{2h} .

1) Rich. Kuhn und A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 87. 4928. 2) Die Strukturuntersuchung des Stilbens, von dem sich die Diphenylpolyene ableiten lassen, ist bereits mitgeteilt: J. Hengstenberg und H. Mark, *Z. Krist.* **70**, 283. 4929.

1. Elementarkörper.

$$\begin{array}{ll}
 a = 7,71 \text{ \AA} & \left. \begin{array}{l} \text{Durch Vermessung von Schichtlinienaufnahmen} \\ b = 11,70 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ bestimmt} \\
 c \sin \beta = 13,31 & \text{Aus Schwenkaufnahmen an (001).} \\
 \beta = 97^\circ & \left\{ \begin{array}{l} \text{An der Weissenberg-Aufnahme um [010] ge-} \\ \text{messen.} \end{array} \right.
 \end{array}$$

Aus der Beziehung $V = \frac{4,65 \cdot M \cdot Z}{\rho}$, Dichte bei $20^\circ = 1,138 \text{ g/cm}^3$

(V = Volumen der Zelle in \AA^3)

(Z = Zahl der Moleküle in der Zelle)

(ρ = Dichte in g/cm^3)

berechnen wir für $Z = 4$ aus den röntgenometrischen Daten ein Molekulargewicht M von 207. Aus der Strukturformel ergibt sich 206.

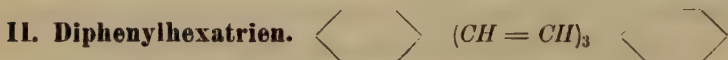
2. Raumgruppe.

Beobachtete Auslöschungen: $0k0$ wenn k ungerade

($h00$ • h •)

In der Klasse C_{2h} kommen demnach nur die R.G. C_{2h}^1 und C_{2h}^2 in Frage. Die wahrscheinlichere C_{2h}^2 verlangt, daß immer 2 Moleküle zu einem Bimolekül zusammentreten, das eine Symmetrieebene oder eine zweizählige Drehachse hat. Das Einzelmolekül ist unsymmetrisch.

II. Diphenylhexatrien.



Aus Aceton wurden gute nach (001) tafelige Kristalle erhalten. Außer (001) sind vorhanden (010) und (goniometrisch nicht meßbar) (110) und ($\bar{1}\bar{1}0$).

1. Elementarkörper.

$$\begin{array}{ll}
 a = 6,33 \text{ \AA} & \left. \begin{array}{l} \text{Durch Vermessung} \\ b = 7,43 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ von Schichtlinienaufnahmen} \\
 c = 14,43 \text{ \AA} & \left. \begin{array}{l} \text{bestimmt.} \end{array} \right\}
 \end{array}$$

$$Z \cdot M = \frac{681 \cdot 1,139}{1,65} = 470 \quad \text{Dichte bei } 20^\circ = 1,139 \text{ g/cm}^3$$

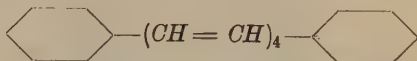
für $Z = 2$ $M = 235$. Aus der chem. Strukturformel erhält man $M = 232$.

Die Drehaufnahmen um 3 aufeinander senkrechte Achsen ergeben dicht belegte Schichtlinien. Dies spricht zunächst für das rhombische Kristallsystem. Analysiert man aber z. B. die erste Schichtlinie ($1kl$) mit Hilfe des Weissenberg-Goniometers, so findet man, daß die Interferenzflecke ($1kl$) und ($\bar{1}k\bar{l}$) verschieden intensiv sind. Die Kristalle besitzen also monokline Symmetrie. Die Kristallklasse ist wahrscheinlich C_{2h} .

2. Raumgruppe.

Es fehlen die Reflexe ($h0l$) wenn h ungerade und ($0k0$) wenn k ungerade. In der Raumgruppe C_{2h}^5 , die diese Auslöschungen fordert, besitzt jedes der zwei in der Zelle vorhandenen Moleküle ein Symmetriezentrum.

III. Diphenyloktatetraen.



Kristalle aus Acetanhydrid zeigen den gleichen Habitus wie die von Hexatrien. Auf der Fläche (001) entstehen Ätzfiguren mit der Begrenzung (110) ($\bar{1}\bar{1}0$) ($1\bar{1}0$) ($\bar{1}10$). Der Kristall gehört also ebenfalls zur monoklin-prismatischen Klasse C_{2h} .

1. Elementarkörper.

$$\left. \begin{array}{l} a = 6,25 \text{ \AA} \\ b = 7,44 \text{ \AA} \\ c = 16,03 \text{ \AA} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Durch Vermessung} \\ \text{von Schichtlinienaufnahmen} \\ \text{bestimmt.} \end{array}$$

$$Z \cdot M = \frac{749 \cdot 1,144}{1,65} = 519 \quad \text{Dichte bei } 20^\circ = 1,144 \text{ g/cm}^3$$

für $Z = 2$ $M = 260$. Aus der chem. Formel berechnet man $M = 258$.

2. Raumgruppe.

Auch hier ist wegen der gleichen systematischen Auslöschungen und der gleichen Raumgruppe das Symmetrieelement des Moleküls ein Symmetriezentrum.

Die Aufnahmen der beiden Substanzen sind einander außerordentlich ähnlich. Die Winkel zwischen den reflektierenden Netzebenen und die Intensität der gleichindizierten Reflexe ist für beide Kristalle vollkommen gleich. Beim Vergleich der Elementarkörperdimensionen a , b , c , finden wir außerdem, daß die Länge der a - und b -Achse gleichgeblieben ist, und nur die c -Achse sich um $1,60 \text{ \AA}$ geändert hat. Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Moleküle von Hexatrien und Oktatetraen sind einander weitgehend ähnlich, die Äthylengruppen sind in beiden Verbindungen nach demselben Bauprinzip aneinander gehängt. Das Hinzufügen einer Äthylengruppe $—CH=CH—$ vergrößert die lange Periode des Gitters um nur etwa $1,6 \text{ \AA}$. Dies ist nur wenig mehr als der Zuwachs für eine CH_2 -Gruppe in den Paraffinen. Wir können daraus schließen, daß die Ketten mit der von uns gewählten c -Achse einen ziemlich großen Winkel bilden. Da dieser Winkel im monoklinen System willkürlich ist, ist es nicht möglich, ohne eingehende Diskussion der Struktur die wirkliche Moleküllänge zu bestimmen. Sie wird sich erst bei den höheren Homologen, die rhombisch kristallisieren, angeben lassen.



Fig. 4. Weissenbergaufnahme der Zone $(0kl)$ von Diphenyloktatetraen.

Über die Molekülform dagegen gibt ein sehr auffallender Intensitätseffekt einigen Aufschluß. Die Fläche (020) reflektiert von allen Flächen weitaus am stärksten, siehe z. B. Aufnahme Fig. 4. Diese große Intensität kann nur zustande kommen, wenn diese Ebene fast die ganze Masse des Moleküls enthält, wenn das Molekül also nahezu eben ist. Eine spiralförmige Anordnung der Kette ist mit Sicherheit auszuschließen.

Schließlich kann man aus der Tatsache, daß sowohl das Hexatrien als das Oktatetraen ein Symmetriezentrum besitzt, ein weiteres Ergebnis

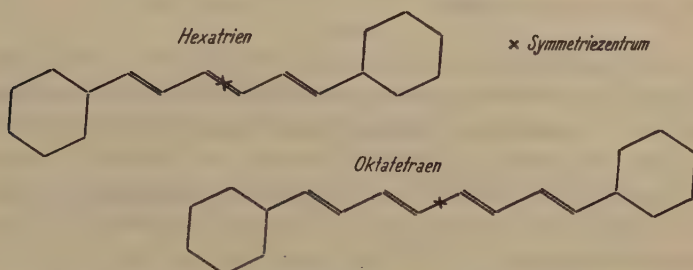


Fig. 2. Lage des Symmetriezentrums in Hexatrien und Oktatetraen.

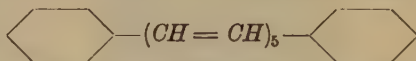
ableiten. Es gibt nämlich nur eine Möglichkeit, die C-Atome in einer konjugierten Doppelbindungskette so anzuordnen, daß aufeinanderfolgende Homologe ein Symmetriezentrum besitzen und der Tatsache Rechnung getragen wird, daß in beiden Molekülen die Kette nach demselben Gesetz gebaut sein muß. Diese entspricht, wie Fig. 2 zeigt, einer trans-trans-Verbindung, wie dies auch von dem einen von uns aus physikalisch-chemischen Gründen bereits vermutet wurde. Alle anderen Anordnungen, die zu trans-cis- oder cis-cis-Verbindungen führen, stehen mit dem gefundenen Symmetriezentrum in Widerspruch.

B. Die höheren (rhombischen) Polyene ($\alpha = 5, 6, 7$).

Während bei den niedrigen Verbindungen die gegenseitige Lage der Moleküle in der Zelle hauptsächlich durch die Diphenylreste beeinflusst wird, macht sich bei den höheren Homologen der Einfluß der Nebenvalenzen der Kette bereits in der Struktur bemerkbar. Das Gitter des Stilben und des Diphenylbutadiens einerseits und des Diphenylhexatriens und -oktatetraens andererseits ist vollkommen verschieden. Zwischen den Elementarkörperdimensionen bestehen keine einfachen Beziehungen, die sonst für höher-homologe Reihen charakteristisch sind. Beim 5, 6 und 7-Polyen bestimmt dagegen die Doppelbindungskette wegen ihrer Länge wesentlich den Gitterbau. Die Gitter dieser drei Substanzen sind

einander weitgehend ähnlich; sie sind außerdem nicht mehr monoklin, sondern rhombisch. Die Moleküle stehen senkrecht auf den (001)-Flächen, ihre Länge läßt sich bestimmen, die Größe des Zuwachses für eine Äthylengruppe läßt sich messen und die wahrscheinliche Form des Moleküls angeben. Die starke Veränderung des Gitterbaus beim Übergang von Oktatetraen zu Dekapentaen bedingt auch die Änderungen der physikalischen Eigenschaften, auf die teilweise schon hingewiesen wurde¹⁾.

I. Diphenyldecapentaen.



Das erste untersuchte Produkt enthielt offensichtlich noch Lösungsmittel. Nach dem Resultat der röntgenographischen Untersuchung ergab sich ein um 26 Einheiten zu hohes Molekulargewicht. Beim Trocknen im Hochvakuum verlor die Substanz über 6% an Gewicht. Während die Kristalle der nicht getrockneten Substanzen eine lange Periode von 22,3 Å hatten, ergab sich bei der getrockneten Substanz für dieselbe Netzebene 21,2 Å.

1. Elementarkörper.

$$\left. \begin{array}{l} a = 10,25 \text{ Å} \\ b = 7,66 \text{ } \\ c = 21,2 \text{ } \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Durch Vermessung} \\ \text{von Schichtlinienaufnahmen} \\ \text{bestimmt.} \end{array}$$

$$\text{Dichte} = 1,452 \text{ g/cm}^3$$

$$Z \cdot M = \frac{1665 \cdot 1,452}{1,65} = 1462$$

für $Z = 4$ $M = 290,5$. Aus der chem. Formel wurde 284 berechnet.

Das Molekulargewicht ist immer noch etwas, jedoch nur innerhalb der Fehlergrenzen, zu hoch.

2. Raumgruppe.

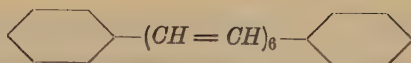
Beobachtete Auslöschungen: $hk0$ wenn h ungerade

$$h0l \quad , \quad l \quad ,$$

$$0kl \quad , \quad k \quad ,$$

Die Raumgruppe ist nicht mit Sicherheit zu bestimmen, da an den winzigen Kriställchen keine Goniometer-Messungen zur Kristallklassenbestimmung vorzunehmen sind. Wir halten V_h^{15} für die wahrscheinlichste aller rhombischen Raumgruppen, da sie als einzige alle Auslöschungen fordert. Das Einzelmolekül ist dann zentrosymmetrisch.

¹⁾ Siehe z. B. die Löslichkeitskurve bei R. Kuhn und A. Winterstein l. c. Auch das spezifische Gewicht der Diphenyl-polyene erreicht beim Diphenyldecapentaen ein Maximum.

II. Diphenyldodecahexaen.**1. Elementarkörper.**

Man erhält rhombische Kriställchen aus Acetanhydrid. Die Kristallklasse ist nicht bestimmbar.

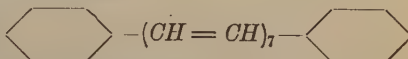
$$\left. \begin{array}{l} a = 10,20 \text{ \AA} \\ b = 7,60 \text{ \AA} \\ c = 23,58 \text{ \AA} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Durch Vermessung} \\ \text{von Schichtlinienaufnahmen} \\ \text{bestimmt.} \end{array}$$

$$\text{Dichte} = 1,435 \text{ g/cm}^3$$

$$Z \cdot M = \frac{1833 \cdot 1,435}{1,65} = 1264$$

für $Z=4$ $M=315$ Aus der chem. Formel 340 berechnet.

Die Raumgruppe ist nicht eindeutig feststellbar.

III. Diphenyltetradecaheptaen.

Es konnten keine meßbaren oder für die Röntgenuntersuchung brauchbaren Kristalle erhalten werden. Die Substanz wurde daher in Form von polykristallinen Blättchen untersucht. Durch Schwenkaufnahmen, bei denen die Ebene des Blättchens in der Mittellage in der Ebene des Röntgenstrahls und der Drehachse stand, konnte die lange Periode des Gitters festgestellt werden. In Fig. 3 ist die zweite Ordnung der Reflexion an den Ebenen, die senkrecht zu dieser langen Periode stehen, in der Nähe des Primärflecks deutlich zu sehen.

1. Elementarkörper.

$$a = 10,2 \text{ \AA}$$

$$b = 7,57 \text{ \AA}$$

$$c = 25,95 \text{ \AA}$$

a und b kann nur indirekt aus Messungen der Netzebenenabstände von Flächen $h k 0$ bestimmt werden. c ergibt sich aus den obenerwähnten Schwenkaufnahmen.

$$Z \cdot M = \frac{2000 \cdot 1,430}{1,65} = 1370, \text{ Dichte} = 1,430 \text{ g/cm}^3$$

für $Z=4$ $M=342$. Aus der Formel berechnet wird $M=336$.

Die Raumgruppe ist nicht bestimmbar.

Die Elementarkörper-Dimensionen der drei zuletzt untersuchten Verbindungen ändern sich nur in einer Richtung um $2,4 \pm 0,4 \text{ \AA}$ pro Äthylengruppe. Der Zuwachs ist bedeutend größer als von Hexatrien zum Oktatetraen, weil jetzt die Moleküle senkrecht auf der 001-Fläche

stehen. Die Werte der c -Achse sind also direkt die Moleküllängen. Die Ebene (110) tritt besonders stark auf. Die Masse des Moleküls liegt folglich hauptsächlich in (110).

Über die Atomverteilung in diesen Ebenen geben folgende charakteristischen Intensitätsverhältnisse Auskunft:

Auf den Weißenberg-Aufnahmen sieht man, daß beim Dekapentaen in der ersten Schichtlinie fast nur die Flächen (112) (113) (114) (115)

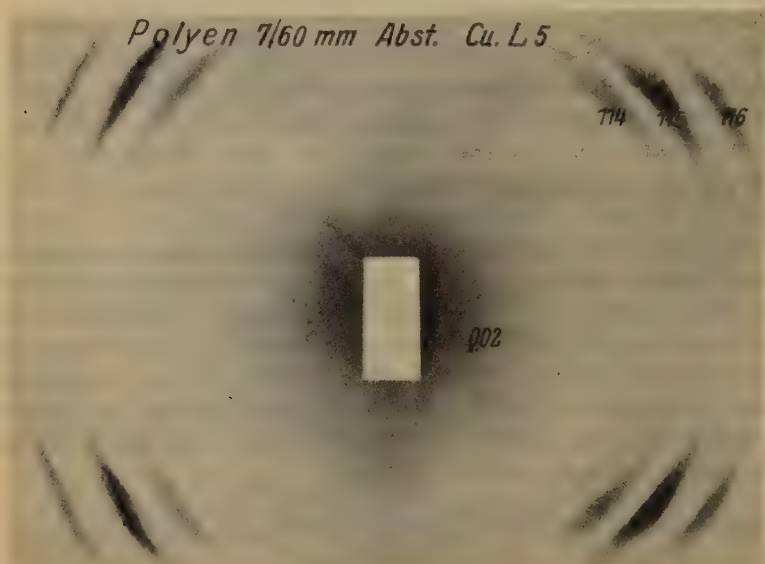


Fig. 3. Schwenkaufnahme von Tetradekaheptaen [(002) in Reflexionsstellung].

116) reflektieren und zwar hat beim Dekapentaen die (114)-Fläche die größte Intensität. (113) und (115) sind noch ziemlich stark, (112) und (116) etwas schwächer.

Beim Dodekaheptaen sind (114) und (115) gleich stark. Bei Tetradekaheptaen liegt das Maximum der Intensität bei (115) (siehe Fig. 3). Diese Flächen haben gegen die Grundfläche, die normal zur Molekülrichtung liegt, eine Neigung, die umgekehrt proportional dem letzten Index ist. Die Ebenen, die gerade die Neigung und den Abstand voneinander haben, daß sie möglichst viele der Äthylengruppen in sich aufnehmen, werden besonders stark werden. Wir bekommen demnach ein »Gerüst« für unser Molekül, wenn wir die stärkste Ebene in unseren Elementarkörper ein-

zeichnen. In der Fig. 4 ist dies für das Dekapentaen mit der Fläche (114) geschehen. Die Figur stellt einen Schnitt parallel zur Längsrichtung des Moleküls dar. Der Schnitt der (114) Ebene mit der Zeichenebene ist durch gestrichelte Linien angedeutet. Unter der Voraussetzung, daß die Äthylengruppen gleichmäßig miteinander in trans-trans-Stellung zusammenhängen, was nach den chemischen Ergebnissen und auch nach unseren vorhin erhaltenen Befunden sehr wahrscheinlich ist, kommt man so zwangsläufig zu einer bestimmten Vorstellung über die Molekülgestalt, wenn man in dieses Gerüst die C-Atome legt. Der Abstand der C-Atome einer Doppelbindung ergibt sich daraus zu $1,35 \pm 0,15 \text{ \AA}$, der Winkel, den die Doppelbindung in der einfachen einschließt, ist ungefähr 125° , wie es die Stereochemie fordert.

Wir können dieses Modell auch noch einmal röntgenographisch überprüfen. Zu diesem Zwecke bringen wir Ebenen, die ungefähr senkrecht zur Moleküllänge stehen, zur Reflexion. Wenn eine solche Netzebene einen Abstand hat, der der Größe einer Äthylengruppe oder einer halben Äthylengruppe entspricht, enthält sie besonders viele Atome und wird besonders stark reflektieren. Eine derartige Aufnahme an Tetradecaheptaen zeigt Fig. 5. Man findet, daß die

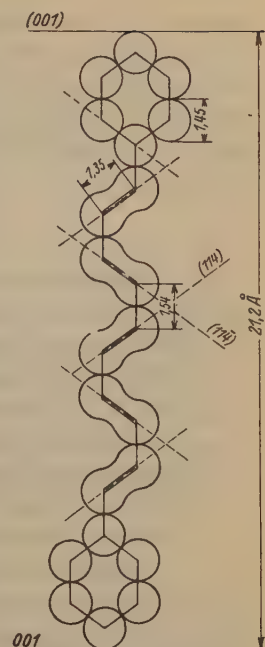


Fig. 4. Decapentaen¹⁾.

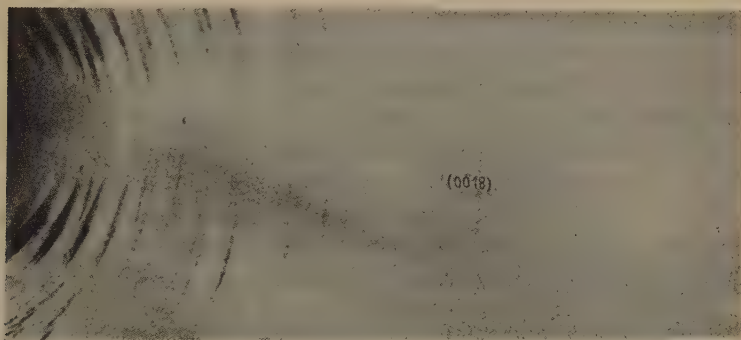


Fig. 5. Schwenkaufnahme von Tetradecaheptaen (001 in Reflexionsstellung).

¹⁾ Der Benzolring ist etwas zu groß gezeichnet. In Wirklichkeit müßte an den Molekülenden noch Platz für die H-Atome gelassen werden.

Ebenen mit dem Abstand $2,35 \text{ \AA}$ und vor allem $1,2 \text{ \AA}$, das ist die 18. Ordnung der Fläche (001), sehr stark werden. Der Wert $2,35 \text{ \AA}$ für die ganze, $1,2 \text{ \AA}$ für die halbe Äthylengruppe, stimmt mit dem früher aus der Bestimmung des Moleküllängenzuwachses erhaltenen von $2,4 \text{ \AA}$ gut überein und bestätigt nachträglich die Richtigkeit unserer Voraussetzungen.

Zusammenfassung.

Die Röntgenuntersuchung der Kristallstruktur der homologen Reihe der Diphenylpolyene ergibt,

1. daß das röntgenographisch bestimmte Molekulargewicht in allen Fällen mit dem aus der Strukturformel berechneten übereinstimmt;
2. daß beim Hexatrien und beim Octotetraen bestimmt trans-trans-Verbindungen vorliegen;
3. daß die Moleküle eine ebene, längliche Form haben;
4. daß die Gestalt der konjugierten Doppelbindungsketten bei den höheren Homologen unter einfachen Voraussetzungen festgestellt werden kann.

Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der chemischen Erfahrung; sie vertiefen die Vorstellungen, die auf Grund der chemischen Untersuchung über den Molekülbau dieser Produkte gegeben worden sind.

Herrn Prof. H. Mark danken wir für sein förderndes Interesse.

Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen/Rh.
Labor. für allgemeine und analytische Chemie
der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.

Eingegangen am 18. Juli 1930.

20. Vizinalerscheinungen auf den Hauptflächen isoharmonischer Kristallarten.

Erläutert an einigen Beispielen.

Von

Georg Kalb in Köln.

(Mit 48 Textfiguren.)

Die isoharmonischen (kubischen und hypokubischen) Kristallarten lassen sich drei Typen unterordnen, dem hexaedrisch-, dem oktaedrisch- und dem dodekaedrisch-isoharmonischen Kristalltyp. Wir wollen an einigen Beispielen zu zeigen versuchen, daß die Vizinalerscheinungen auf den Hauptflächen dieser Kristalltypen mit der Formenentwicklung in charakteristischem Zusammenhange stehen.

Hexaedrisch isoharmonischer Kristalltyp ($\{100\}$ Typ).

Vesuvian. Nach Fedorow gehört Vesuvian zum hexaedrisch isoharmonischen Kristalltyp.

Hauptformen:

Gewöhnliche Aufstellung	(110)	(001)	(100)	(111)
Fedorowsche „	(100)	(001)	(110)	(101)

Die dem Hexaeder entsprechenden Flächen (110) und (001) werden durch vierseitige Vizinalpyramiden vertreten, deren Flächen in den hypokubischen Würfelkantenzone liegen. Entsprechend der tetragonalen Symmetrie sind die vierseitigen Vizinalpyramiden auf den (001) Flächen tetrasymmetrisch, dagegen auf den (110) Flächen disymmetrisch (Fig. 4).

Die dem Rhombendodekaeder entsprechenden Flächen (100) und (111) werden durch sechsseitige Vizinalpyramiden vertreten. Je zwei Flächen dieser Vizinalpyramiden liegen in den hypokubischen Würfelkantenzone. Entsprechend der tetragonalen Symmetrie sind die sechsseitigen Vizinalpyramiden auf den (100) Flächen disymmetrisch (Fig. 2), auf den (111) Flächen aber monosymmetrisch (vgl. Lit. 8).

Chabasit. Der rhomboedrische Chabasit ist ein ausgezeichneter Vertreter des hexaedrisch isoharmonischen Kristalltyps. Das Spaltrhomboeder (1011), das als deformiertes Hexaeder aufzufassen ist, ist die wichtigste Wachstumsform, häufig in selbständiger Ausbildung. Die Kantenzone des Grundrhomboeders sind die wichtigsten Entwicklungszonen. Die Beobachtung lehrt, daß auch die Oberflächenbeschaffenheit dieses Rhomboeders der Formenentwicklung entspricht.



Fig. 1. $\{110\}$ Fläche von Vesuvian (Wilui) mit disymmetrischer vierseitiger Vizinalpyramide auf rechteckiger Grundfläche in der Kombination $\{110\}$ $\{001\}$ $\{100\}$ $\{111\}$. (Typ I.) Vergr. 24 fach.



Fig. 2. $\{100\}$ Fläche von Vesuvian (Wilui) mit disymmetrischer sechsseitiger Vizinalpyramide in der Kombination $\{110\}$ $\{001\}$ $\{100\}$ $\{111\}$. (Typ I.) Vergr. 24 fach.



Fig. 3. $\{10\bar{1}1\}$ Fläche von Chabasil (Neuschottland) mit monosymmetrischen vierseitigen Vizinalpyramiden auf rhombischen Grundflächen und Kombinationsriefung durch Treppnbau der zwei Vizinalflächen nahe den Polkanten. Vergr. 30 fach.

Man beobachtet auf den $(10\bar{1}1)$ Flächen der meisten Chabasitvorkommen Streifungen parallel den beiden Polkanten, die bei idealer Ausbildung an der Symmetrielinie der Rhomboederflächen fiederförmig zusammenstoßen. Diese Streifung wird gewöhnlich als Kombinationsstreifung angesehen, hervorgerufen durch wiederholte Kombination des Grundrhomboeders mit Skalenoedern in den Polkantenzone. Um die Oberflächenerscheinungen des Grundrhomboeders richtig zu verstehen, müssen wir Flächen aus-

suchen, die die Vizinalerscheinungen möglichst vollständig und vollkommen zeigen. In diesen Fällen beobachten wir, daß die $(10\bar{1}1)$ Flächen durch monosymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden auf rhombischen Grundflächen (Fig. 3) vertreten werden, wie schon Scacchi und Sadebeck erkannt haben. Die vier Vizinalflächen entsprechen zwei Vizinalskalenoedern, einem nahe den Polkanten und einem nahe den Seiten-

kanten des Grundrhomboeders. Das letztere Skalenoeder kommt der Grundfläche stets weit näher als das erstere, so daß die Spitze der vierseitigen Vizinalpyramide bei idealer Ausbildung der Polecke der Grundfläche nahe gerückt ist (Fig. 4). Bei sehr flacher Ausbildung der Vizinalpyramiden fallen die beiden Flächen des vizinalen Skalenoeders nahe den Seitenkanten fast mit der Grundfläche zusammen, so daß man diese Vizinalflächen häufig in der Literatur mit der Grundfläche verwechselt findet (vgl. Tamnau, Lit. 13). Dem vizinalen Skalenoeder nahe den Polkanten hat man häufig Indizes, meist $(12 \cdot 1 \cdot \bar{1}3 \cdot 14) = (13 \cdot 1 \cdot 0)$ zugeschrieben. Daß die Lage dieser vizinalen Skalenoederflächen stark schwankt, hat schon Streng durch Messung der stumpfen Polkantenwinkel gezeigt, wie wir aus folgender Tabelle ersehen:

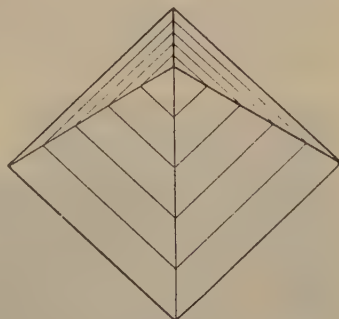


Fig. 4. Monosymmetrische vierseitige Vizinalpyramide auf $(10\bar{1}1)$ von Chabasit in idealer Ausbildung.

Tabelle 4.

Stumpfe Polkantenwinkel der vizinalen Skalenoeder in den Polkantenzone des Grundrhomboeders (nach Streng).

Nidda	3° 34'	Oberstein	2° 13'	Aussig	1° 8'
Oberstein	3 29	Annerod	2 2	Neuschottland	1 6
„	2 39	Aussig	1 54	Oberstein	1
„	2 32	„	1 37	Aussig	0 44
Annerod	2 17	Oberstein	1 28	Neuschottland	0 21

Die Flächen dieses vizinalen Skalenoiders zeigen fast immer die oben erwähnte Kombinationsriefung durch starken Treppenbau parallel den Polkanten.

Unserer Ansicht über den Bau der Chabasitkristalle steht die Ansicht von Becke entgegen, der annahm, daß die Chabasitkristalle Zwillingsstücke von sechs Individuen einer triklinen Kristallart darstellten. Dieser Ansicht Beckes scheint uns aber das schwankende optische Verhalten und das Fehlen von einspringenden Winkeln im Wege zu stehen. Das unserer Auffassung des Chabasit als rhomboedrische Kristallart scheinbar widersprechende optische Verhalten möchten wir mit Brauns als optische Anomalie ansehen.

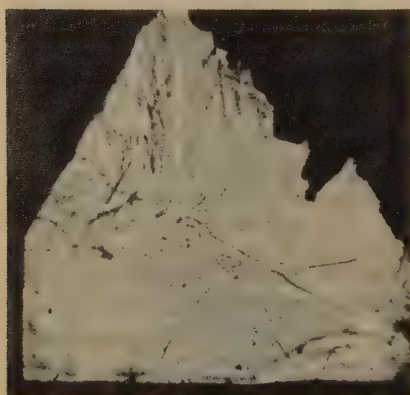


Fig. 5. (414) Fläche von Magnetit (Binnental) mit trisymmetrischer dreiseitiger Vizinalpyramide, einem vizinalen Triakisoktaeder entsprechend, und trigonaler Kombinationsriefung durch Treppenbau der drei Vizinalflächen.
Vergr. 24 fach.



Fig. 6. (410) Fläche von Magnetit (Fundort?) mit rechteckig. Kombinationsriefung durch vizinalen Treppenbau in der Kombination (410) (411) (400). Vergr. 24 fach. (Die breiten dunklen Streifen nach der längeren Diagonale sind Kombinationsstreifen mit dem Oktaeder!)

Oktaedrisch isoharmonischer Kristalltyp ([110] Typ).

Magnetit. Magnetit gehört zum oktaedrisch isoharmonischen Kristalltyp. Hauptwachstumsformen sind (111) und (410).

Die (411) Flächen werden durch trisymmetrische dreiseitige Vizinalpyramiden, vizinalen Triakisoktaedern entsprechend, vertreten (Fig. 5). Durch Treppenbau der Vizinalflächen zeigen die (411) Flächen häufig trigonale Kombinationsriefung in den Zonen $[110]$, den wichtigsten Entwicklungszonen dieses Kristalltyps.

Die (110) Flächen werden durch disymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden auf rechteckigen Grundflächen vertreten. Zwei Vizinalflächen entsprechen einem vizinalen Triakisoktaeder, die beiden anderen einem vizinalen Tetrakishexaeder. Bei sehr flachen Vizinalpyramiden erkennt man die Vizinalerscheinungen oft nur am Treppenzbau der Vizinalflächen, der eine rechteckige Tafelung hervorruft (Fig. 6). Da die einem vizinalen Tetrakishexaeder entsprechenden Vizinalflächen der Grundfläche relativ näher liegen, beobachtet man meist nur eine Kombinationsriefung parallel der längeren Diagonale der Grundfläche, bewirkt durch Treppenzbau und wiederholte Ausbildung der beiden — einem vizinalen Triakisoktaeder entsprechenden Vizinalflächen.

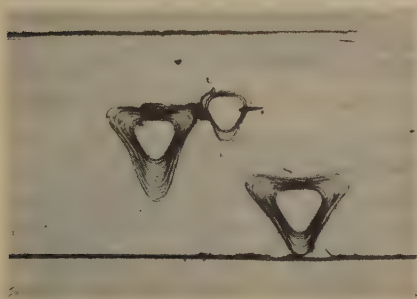


Fig. 7. (0001) Fläche von Eisenglanz (Hargittagebirge) mit trigonaler Kombinationsriefung durch vizinalen Treppenzbau gegen die negativen Rhomboeder.
Vergr. 24 fach.



Fig. 8. $(10\bar{1}1)$ Fläche von Eisenglanz (Insel Elba) mit monosymmetrischen vierseitigen Vizinalpyramiden auf rechteckigen Grundflächen in der Kombination $(10\bar{1}1)$ $(22\bar{1}3)$ $(10\bar{1}1)$.
Vergr. 24 fach.

Eisenglanz. Wir stellen den Eisenglanz mit Niggli zum oktaedrisch isoharmonischen Kristalltyp. Die Hauptwachstumsformen sind (0001) $(10\bar{1}1)$ $(22\bar{1}3)$, in hypokubischer Auffassung (111) (100) (311) . Die Hauptentwicklungszonen sind die hypokubischen $[110]$ Zonen. Dieser Formenentwicklung entsprechen die Vizinalerscheinungen der Flächen (0001) und $(10\bar{1}1)$, die wir hier betrachten wollen.

Die (0001) Flächen werden durch trisymmetrische dreiseitige Vizinalpyramiden vertreten, deren Flächen, vizinalen negativen Rhomboedern entsprechend, in die hypokubischen Zonen $[110]$ fallen. Die Vizinalflächen liegen meist der Grundfläche so nahe, daß die Vizinalfiguren nur am Treppenzbau der Vizinalflächen kenntlich werden, der eine trigonale Streifung der Basis in den hypokubischen Zonen $[110]$ hervorruft (Fig. 7).

Die Vizinalerscheinungen der $(10\bar{1}1)$ Flächen wollen wir am Elbaner Typ näher betrachten, der in seiner charakteristischen Ausbildung von den Formen $(10\bar{1}1)$ $(22\bar{1}3)$ $(10\bar{1}4)$ begrenzt ist. Die $(10\bar{1}1)$ Flächen werden durch monosymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden auf rechteckigen Grundflächen vertreten (Fig. 8), deren vier Flächen in oder nahe den hypokubischen Zonen $[110]$ liegen. Die zwei symmetrisch gelegenen Vizinalflächen entsprechen einem vizinalen Skalenoeeder, während die beiden anderen Vizinalflächen einem stumpferen bzw. spitzeren vizinalen Rhomboeder entsprechen. Die einem spitzeren vizinalen Rhomboeder entsprechende Vizinalfläche kann häufig fehlen, so daß die vierseitige Vizinalpyramide zu einer monosymmetrischen dreiseitigen Vizinalpyramide ausartet. Durch wiederholte Ausbildung und Treppenbau der beiden symmetrisch gelegenen Vizinalflächen zeigen die $(10\bar{1}1)$ Flächen häufig eine Kombinationsriefung in der Richtung ihrer Höhendiaagonale.

Dodekaedrisch isoharmonischer Kristalltyp ($[111]$ Typ).

Granat. (110) und (211) sind die Hauptflächenformen des dodekaedrisch isoharmonischen Granat, deren Vizinalerscheinungen wie hier betrachten wollen. Um diese Erscheinungen besser verstehen zu können, müssen wir kurz die Trachtentwicklung der Granatkristalle betrachten. Wir unterscheiden zwei minerogenetische Trachttypen. Den älteren, der nur eine Formenentwicklung in den Zonen $[111]$ zeigt, nennen wir dodekaedrischen Typ I, den jüngeren, bei dem auch die Zonen $[100]$ und $[110]$ an Bedeutung für die Formenentwicklung gewinnen, bezeichnen wir als kubooktaedrischen Typ II. Während wir für Typ I wohl kein Vorkommen als besonderes Beispiel anzuführen brauchen, möchten wir für Typ II auf das Vorkommen von Pitkäranta in Finnland hinweisen. Viele, an der Paragenesis zweifellos als minerogenetisch jüngere Bildungen erkennbare Granatvorkommen (z. B. Jordansmühl in Schlesien) scheinen unserer Ansicht über das Altersverhältnis der Trachttypen zu widersprechen, indem sie scheinbar nur das Rhombendodekaeder als Wachstumsform aufweisen. Wir werden aber sehen, daß die Vizinalerscheinungen uns in diesen Fällen über die Zugehörigkeit zu Typ II eindeutig Aufschluß geben können.

Die (110) Flächen des Granattyps I werden durch disymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden auf rhombischen Grundflächen, vizinalen Hexakisoktaedern entsprechend, vertreten, deren Flächen nahe den Zonen $[111]$, den wichtigsten Zonen des dodekaedrischen Kristalltyps liegen (Fig. 9). Man findet in der Literatur für solche Vizinalhexakisoktaeder sogar Indizes angegeben, so $(64\cdot63\cdot4)$, $(28\cdot23\cdot5)$, $(22\cdot24\cdot4)$, $(12\cdot11\cdot1)$, $(11\cdot9\cdot2)$. Wenn auch bei Typ II die (110) Flächen ebenfalls

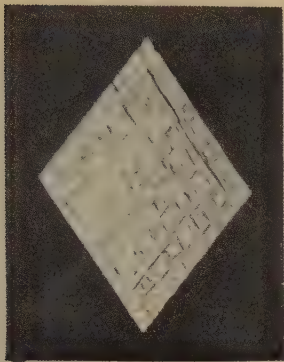


Fig. 9. $\{110\}$ Fläche von Granat Vaskö mit disymmetrischen vierseitigen Vizinalpyramiden auf rhombischen Grundflächen, vizinalen Hexakisoktaedern $(k+l, k, l)$ entsprechend, in der Kombination $\{110\} (211)$. Vergr. 30 fach.



Fig. 10. $\{110\}$ Fläche von Granat (Schwarzenstein, Zillertal) mit disymmetrischen vierseitigen Vizinalpyramiden, deren Flächen sich den $[100]$ Zonen nähern. Vergr. 24 fach.

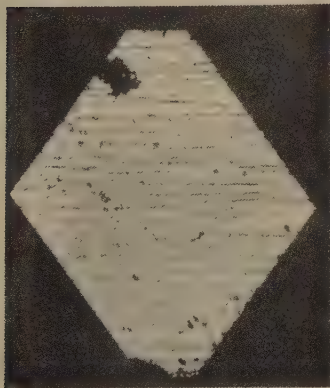


Fig. 11. $\{110\}$ Fläche von Granat (Oravica, Banat) mit Kombinationsriefung nach der kurzen Diagonale durch wiederholte Ausbildung von Vizinaldomen, vizinalen Tetrakishexaedern entsprechend. Vergr. 30 fach.

Fig. 11.

Fig. 12. $\{110\}$ Flächen von Granat, a) mit disymmetrischen vierseitigen Vizinalpyramiden, vizinalen Hexakisoktaedern $(k+l, k, l)$ entsprechend Typ I, b) mit Vizinaldomen, vizinalen Tetrakishexaedern entsprechend Typ II.

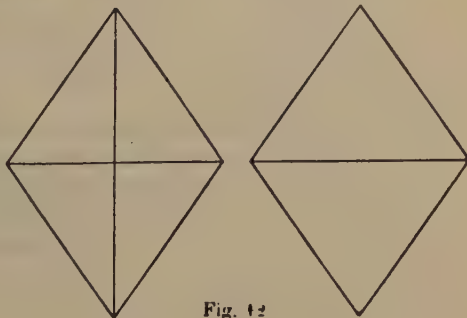


Fig. 12



Fig. 13. (211) Fläche von Granat (Shinano, Japan) mit monosymmetrischen fünfseitigen Vizinalpyramiden in der Kombination (110) (211). Vergr. 24 fach.

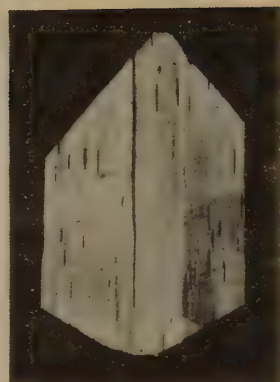


Fig. 14. (211) Fläche von Granat (Vaskö) mit Vizinaldomen, vizinalen Hexakisoktaedern ($k+l$, k , l) entsprechend, in der Kombination (110) (211). Vergr. 30 f.

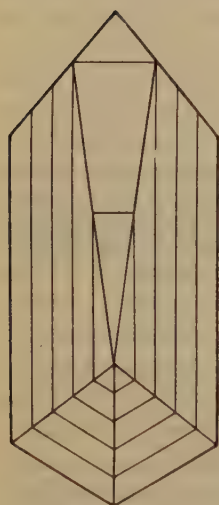


Fig. 15.

Fig. 15. (211) Fläche von Granat (Shinano, Japan) mit monosymmetrischer fünfseitiger Vizinalpyramide in idealer Ausbildung.

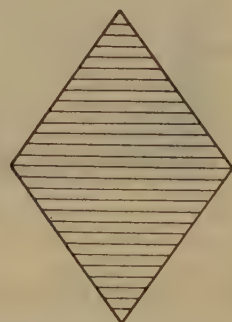
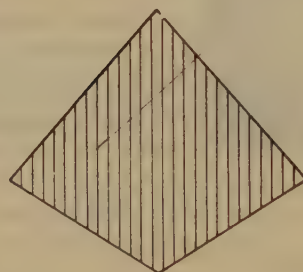


Fig. 16. Kombinationsriefung des Granat a) auf (211) durch wiederholte Ausbildung von Vizinaldomen, vizinalen Hexakisoktaedern ($k+l$, k , l) entsprechend, b) auf (110) durch wiederholte Ausbildung von Vizinaldomen, vizinalen Tetraakishexaedern entsprechend.

durch disymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden vertreten sein können, so liegen doch die Vizinalflächen den Zonen [100] weit näher (Fig. 10). Meist arten aber diese vierseitigen Vizinalpyramiden des Typ II in Vizinaldomen aus, einem vizinalen Tetrakishexaeder entsprechend (Fig. 12). In der Literatur findet man für solche vizinalen Tetrakishexaeder folgende Indizes aufgestellt: (86.85.0) in Kombination mit (320), Piz Alpetta bei Disentis; (64.63.0), Jordansmühl in Schlesien; (41.40.0); (26.25.0), Schlaggenwald in Böhmen; (20.19.0) zusammen mit (210), Pitkäranta in Finnland. Wir geben nur eine von unseren Messungen in Tabelle 2 wieder, um zu zeigen, daß man selbst für verschiedene Flächen desselben Kristalls verschiedene Winkelwerte erhält. Wir ersehen aus diesen Messungen, daß man die Zahl der in der Literatur angegebenen vizinalen Tetrakishexaeder noch sehr vermehren könnte. Wie weit es überhaupt noch Sinn hat, den einzelnen Vizinalformen Indizes zu geben, wollen wir in einer späteren Arbeit statistisch untersuchen. Wir wollen hier nur noch betonen, daß alle Granatdodekaeder mit vizinalen Tetrakishexaedern dem Typ II zugehören, d. h. relativ junge Bildungen sind. Durch wiederholte Ausbildungen der Vizinaldomen zeigen ihre Dodekaederflächen häufig Kombinationsriefung nach der kürzeren Diagonale (Fig. 11).

Tabelle 2.

Messungen am Granat vom Oberalpstock, Schweiz.

Beobachtete Lage der Vizinalflächen	Differenz	Berechnete Lage der Dodekaederflächen
v_1 (110) 484°22'	} 2°3'	180°20' 30"
v_2 — 179 49		
v_1 (110) 94 38 30"	} 2 36 30"	90 20 45
v_2 — 89 2		
(110) 0 20 30		0 20 30
v_1 (110) 77°53' 30"	} 2° 4' 30"	76°52' 45"
v_2 — 75 52		
v_1 (110) 347 53 45	} 4 58 45	346 53 52½
v_2 — 345 54 30		
v_1 (110) 450°54'	} 0°24' 45"	454° 3' 22½"
v_2 — 451 15 45"		
v_1 (110) 240 26	} 4 6	240 59
v_2 — 241 32		
v_1 (110) 330 8	} 4 51	334 3 30
v_2 — 331 59		

Die (211) Flächen des Granat werden bei vollständiger und vollkommener Ausbildung der Vizinalerscheinungen durch monosymmetrische fünfseitige Vizinalpyramiden vertreten (Fig. 43 und 45). Durch Zurücktreten von drei Vizinalflächen können diese Vizinalpyramiden in Vizinaldomen nahe den Zonen [111] ausarten (Fig. 44). Durch wiederholte Ausbildung dieser Vizinaldomen zeigen die (211) Flächen oft Kombinationsriefung in der Zonenrichtung [111] (Fig. 46).

Analcim. Die Hauptwachstumsformen des dodekaedrisch isoharmischen Analcim sind die Flächenformen (211) und (400). Wir betrachten hier besonders die Analcimkristalle mit der Kombination (400) und (211) von den Zyklopeninseln, deren Vizinalbildungen schon von Scacchi und Gaubert untersucht worden sind.

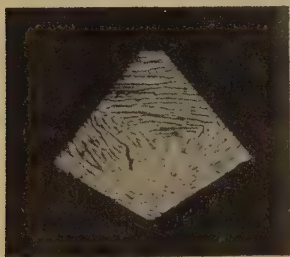


Fig. 47. (211) Fläche von Analcim (Andreasberg i. Harz) mit monosymmetrischer dreiseitiger Vizinalpyramide.
Vergr. 40 fach.



Fig. 48. (400) Fläche von Analcim (Zyklopeninseln) mit tetrasymmetrischen achtseitigen Vizinalpyramiden, vizinalen Hexakisoktaedern entsprechend, in der Kombination (100) (211). Vergr. 30 fach.

Die Ikositetraederflächen (211) werden durch monosymmetrische dreiseitige Vizinalpyramiden vertreten. Die eine Vizinalfläche liegt in einer Zone [110] und entspricht einem vizinalen Ikositetraeder, dessen erster Index wenig größer als 2 ist; die beiden anderen Vizinalflächen gehören zu einem vizinalen Hexakisoktaeder, dessen Flächen den Zonen [311] nahe liegen. Diese dreiseitigen Vizinalpyramiden entsprechen der dreieckigen Form der Grundfläche bei der Kombination mit dem Würfel als Träger der Kombination. Auch bei den Analcimkristallen von Andreasberg, die als reine Ikositetraeder (211) auftreten können, beobachten wir die gleichen dreiseitigen Vizinalpyramiden (Fig. 47). Wir können daraus schließen, daß die Zonen [110] und [311] für die Entwicklung dieser

Kristallart besonders wichtig sind. Es ist gewiß kein Zufall, daß die Formen (100) und (332) in diesen Zonen nach dem Ikositetraeder (244) von großer Bedeutung für das Wachstum der Analcimkristalle sind. Wir sehen darin einen Beleg des Satzes von Schuster, daß die Vizinalerscheinungen als unentwickelte Kombinationen aufzufassen seien, als Bildungen, in denen der komplexere Oberflächenbau der Kristalle, und zwar insbesondere das Zustandekommen der Kombinationen sich uns offenbart.

Die Würfelflächen, die durch die Kanten mit der Form (244) abgegrenzt sind, werden durch tetrasymmetrische achtseitige Vizinalpyramiden auf quadratischen Grundflächen (Fig. 18) vertreten, die vizinalen Hexakisoktaedern entsprechen. Die Vizinalflächen schneiden sich in Graten, die abwechselnd schärfer und stumpfer sind. Daß die nach den Ecken der Würfelflächen verlaufenden Grate schärfer sind, kann man schon an dem stärkeren Hervortreten dieser Grate im Lichtbild deutlich erkennen. Die Flächenneigungen an den kurzen Graten können sich dem Wert 0° so weit nähern, daß die kurzen Grate nicht mehr zu beobachten sind. Dann sieht man nur vierseitige Vizinalpyramiden, einem vizinalen Ikositetraeder entsprechend.

Ganz allgemein können wir sagen, daß die Würfelflächen des Analcim durch vizinale Hexakisoktaeder vertreten werden, die in vizinale Ikositetraeder als Zwischenformen übergehen können.

Wir glauben an diesen wenigen Beispielen gezeigt zu haben, daß die Vizinalerscheinungen isoharmonischer Kristallarten mit ihrer Formenentwicklung in charakteristischem Zusammenhang stehen, so daß wir auf Grund dieser Oberflächenbildungen die Typenzugehörigkeit einer Kristallart beurteilen können. In diesem charakteristischen Zusammenhange sehen wir einen Beleg des Gedankens von Schuster, daß in den Vizinalerscheinungen die Kombinationsfähigkeit einer Kristallart zum Ausdrucke kommt.

Literatur.

4. F. Becke, Über die Zwillingsbildung und die optischen Eigenschaften des Chabasit. Min. u. petr. Mitt. 2, 394—448. 1880.
2. R. Brauns, Die optischen Anomalien der Kristalle. 1894.
3. A. Breithaupt, Handbuch der Mineralogie. 3. Bd., 1847.
4. P. Gaubert, Contribution à l'étude des faces cristallines. Bl. Soc. Min. 27, 6—58, 1904.
5. G. Kalb, Typische Kristallgrundgestalten und Kristalltrachten. Ctrblt. Min. (A), 1927, 158—463.

6. G. Kalb, Typische vierseitige Vizinalpyramiden auf parallelkantigen viereckigen Grundflächen holödrischer Kristalle. *Z. Krist.* **73**, 266—269. 1930.
7. G. Kalb, Die morphologische Bedeutung der dreiseitigen Vizinalpyramiden auf dreieckigen Grundflächen. *Z. Krist.* **74**, 205—212. 1930.
8. G. Kalb, Abhängigkeit der Gestalt der Vizinalpyramiden von der Trachtausbildung der Kristalle. *Z. Krist.* **74**, 1930.
9. P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie. II. Bd. Spez. Mineralogie. 2. Aufl. 1926.
10. A. Sadebeck, Angewandte Kristallographie. Berlin 1876.
11. A. Scacchi, Über die Polyedrie der Kristallflächen. *Z. geol. Ges.* **15**, 49—96. 1863.
12. A. Streng, Über den Chabasit. *46. Ber. Oberhess. Ges. Natur- u. Heilk. Gießen* 1877, 74—123.
13. F. Tamnau, Monographie des Chabasits. *N. Jb. Min.* **1886**, 633—658.

Geol.-min. Inst. d. Univ. Köln.

Eingegangen den 25. Juli 1930.

21. Über die Struktur des Apatits. I.

Von

Martin Mehmel, Leipzig.

Mitteilungen aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie
der Universität Leipzig, N. Folge Nr. 268.

(Mit 2 Textfiguren.)

1. Einleitung.

Im folgenden sei eine erste Mitteilung gemacht über Untersuchungen des Verfassers am Apatit von Jumilla im Mineral. Institut der Universität Leipzig. Der Apatit von Jumilla ist wiederholt Gegenstand von kristallographischen¹⁾ und chemischen²⁾ Untersuchungen gewesen. So wurden von W. Eissner die kristallographischen Konstanten, von H. Hentschel an Hand von Laue- und Drehspektrogrammen die Raumgruppe bestimmt. Mit Hilfe des inzwischen von E. Schiebold weiter ausgebildeten Drehkristallverfahrens³⁾ und mittels des Weissenbergischen Goniometerverfahrens wurde zunächst die Raumgruppenbestimmung nochmals durchgeführt.

2. Bestimmung der Gitterdimensionen.

Vorerst wurden aber die Gitterkonstanten durch Kombinationsaufnahmen mit Kalkspat³ genau bestimmt. Es ergab sich für:

$$d_{0001} = 6,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$d_{10\bar{1}0} = 8,44 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Hieraus erhält man:

$$c_0 = T_{0001} = d_{0001} = 6,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\text{und} \quad a_0 = T_{10\bar{1}0} = \frac{2d_{10\bar{1}0}}{\sqrt{3}} = \frac{2 \cdot 8,44}{\sqrt{3}} = 9,36 \pm 0,02 \text{ \AA}^4).$$

1) W. Eissner, Mitt. a. d. Inst. f. Min. u. Petr. d. Univ. Leipzig, N. F. Nr. 55, Diss. 1913. — H. Hentschel, Röntgenogr. Untersuchungen am Apatit. Ctrbl. Min. 1923, Nr. 20, 609—626. 2) C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie III, 335.

3) E. Schiebold, Die Drehkristallmethode, Fortschr. d. Min. 11, 443. 1927.

4) H. Hentschel fand als Gitterkonstanten für einen Mischapatit (Cl—F-Apatit): $a_0 = 6,88 \text{ \AA}$, $c_0 = 9,44 \text{ \AA}$.

Aus a_0 und c_0 ergibt sich dann das Achsenverhältnis

$$a_0 : c_0 = 1 : 0,7318 \pm 0,0022.$$

Das kristallographische Achsenverhältnis wurde am gleichen Material von W. Eissner¹⁾ zu

$$a : c = 1 : 0,7317$$

gefunden.

3. Raumgruppenbestimmung.

Zur Bestimmung der Raumgruppe wurden die folgenden Schwenk-
aufnahmen gemacht:

- | | | | |
|----|------------------------|------------|---------------|
| 1. | Ausgangsfläche (0004), | gedreht um | a -Achse |
| 2. | " (0004), | " " | Zwischenachse |
| 3. | " (40 $\bar{1}$ 0), | " " | c -Achse |
| 4. | " (40 $\bar{1}$ 0), | " " | a -Achse. |

Verwendet wurde dazu eine Phönixröhre mit *Mo*-Antikathode. Die Betriebsdaten waren: 60 kV, 9 mA; Belichtungszeit: 4 Stunden.

Außerdem wurden noch zwei Weissenbergaufnahmen mit Interferenzen der Netzebenen in der Zone der c -Achse und a -Achse herangezogen, die mit einer Müller-Kreuzfokusröhre mit *Cu*-Antikathode und einer Belastung von 40 kV und 9 mA hergestellt wurden. Die Belichtungszeit betrug 6 Stunden.

In der folgenden Tabelle sei eine für die Raumgruppenbestimmung genügende Auswahl der in obigen Diagrammen auftretenden Indizes²⁾ wiedergegeben:

- 0001: 0002, 0004, 0006,
 $h0\bar{h}0$: 40 $\bar{1}$ 0, 20 $\bar{2}$ 0, 30 $\bar{3}$ 0, 40 $\bar{4}$ 0, 80 $\bar{8}$ 0,
 $h0\bar{h}l$: 40 $\bar{1}$ 2, 20 $\bar{2}$ 4, 20 $\bar{2}$ 2, 20 $\bar{2}$ 3, 20 $\bar{2}$ 5, 20 $\bar{2}$ 6, 30 $\bar{3}$ 4, 30 $\bar{3}$ 3, 30 $\bar{3}$ 4,
 40 $\bar{4}$ 2, 40 $\bar{4}$ 3, 40 $\bar{4}$ 4, 40 $\bar{4}$ 6, 50 $\bar{5}$ 2, 50 $\bar{5}$ 4,
 $hi\bar{k}0$: 4130, 5140, 6150, 7160, 4310, 5410, 6420, 8440, 7520,
 7610, 8710,
 $hikl$: 4244, 2246, 2422, 2423, 2426, 3633, 3634, 3635, 4848, 4264,
 5.40.5.3, 5.40.5.4, 5.40.5.5, 5272, 5273, 5274, 6242, 6243,
 7.40.3.4, 7.42.5.2, 7.42.5.4, 9.44.5.4.

Da der Apatit in der hexagonal-dipyramidalen Klasse (C_{6h} nach Schoenflies, $6pi$ nach Rinne) kristallisiert, so stehen nur zwei Raumgruppen: C_{6h}^1 und C_{6h}^2 (nach der Schoenfliesschen Symbolik) bzw. $6pi$ und $\frac{1}{2}6pi$ [nach der Schieboldschen Herleitungssymbolik³⁾] zur Auswahl.

1) loc. cit. 2) Eine ausführliche Angabe der in den einzelnen Diagrammen auftretenden Indizes sei einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

3) E. Schiebold, Über eine neue Herleitung und Benennung der 230 kristallographischen Raumgruppen, mit Atlas. Abh. Sächs. Akad. d. W. 40, Nr. 5, 1929.

Wie aus dieser Symbolik ohne weiteres hervorgeht, unterscheiden sich die beiden Raumgruppen hinsichtlich ihrer Herleitung nur dadurch, daß C_{6h}^1 mit sechszähligen Drehungsachsen und C_{6h}^2 mit sechszähligen Schraubungsachsen mit der Schraubungskomponente $\frac{1}{2}c_0$ erzeugt wird. Durch die Schraubungsachsen ist aber bedingt, daß gleichbelastete Gitterebenen (0001) schon in $\frac{1}{2}$ des Identitätsabstandes in Richtung der c -Achse aufeinanderfolgen, weshalb in C_{6h}^2 die (0001)-Spektren in ungeraden Ordnungen ausgelöscht sind¹⁾.

Wie aus der obigen Indizeszusammenstellung hervorgeht, trifft dieses Kriterium für den Apatit zu. Dem Apatit muß danach die Raumgruppe C_{6h}^2 zugeordnet werden.

4. Bestimmung der Molekülzahl im Elementarkörper.

Die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper wurde nach der Formel:

$$n = \frac{V_0 \cdot s}{MG \cdot 4,64 \cdot 10^{-24}}$$

gefunden.

Der Berechnung des Molekulargewichtes MG wurde hierbei eine Analyse von J. L. Hoskins-Abraham²⁾ zugrunde gelegt.

(Na_2O), (CaO), (MnO , FeO), P_2O_5 , F , Cl , Glühverlust; Summe
0,44 55,45 4,07 44,12 1,98 0,28 0,25 100,55

Dieser Analyse kann man die Formel: $CaFCa_4(PO_4)_3$ mit dem Molekulargewicht $MG = 504,47$ zuordnen³⁾. Das spezifische Gewicht wurde von R. Nacken zu $s = 3,18$ bestimmt. Das Volumen V_0 der Elementarzelle errechnet sich zu

$$V_0 = \frac{a_0^2}{2} \sqrt{3} \cdot c_0 = 519,72 \cdot 10^{-24} \text{ ccm.}$$

Man erhält dann für

$$n = \frac{a_0^2/2 \cdot \sqrt{3} \cdot c_0 \cdot s}{MG \cdot 4,64 \cdot 10^{-24}} = \frac{519,72 \cdot 3,18 \cdot 10^{-24}}{504,47 \cdot 4,64 \cdot 10^{-24}} = 1,998 \sim 2.$$

Der Elementarkörper enthält also 2 Moleküle $CaFCa_4(PO_4)_3$, oder 4 Molekül der Zusammensetzung $Ca_2F_2Ca_8(PO_4)_6$. Diese letztere Formel läßt sich auch folgendermaßen schreiben:



Hiernach wäre der Apatit chemisch als ein Doppelsalz aufzufassen, was auch mineralogisch, namentlich hinsichtlich der Apatitsynthese sehr einleuchtend ist⁴⁾.

1) Vgl. auch Auslöschungstabellen von Niggli, von Mark und von Herrmann.

2) Inaug.-Diss. München 1889. 3) Eine Nachprüfung der chemischen Analyse ist im Gang und wird in einer späteren Veröffentlichung besprochen werden. 4) Vgl. auch R. Nacken, Über die Bildung des Apatits I. Ctrbl. Min. Nr. 18, 1912, 545.

- 4f) Eine vierzählige Lage mit der Symmetrie C_3 (auf den dreizähligen Drehungsachsen) mit den Koordinaten:

$$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, w; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - w; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + w; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{w}.$$

- 4e) Eine vierzählige Lage mit der Symmetrie C_3 (auf den dreizähligen Drehungsachsen, zugleich sechszähligen Schraubungsachsen) mit den Koordinaten:

$$0\ 0\ w; 0\ 0\ \bar{w}; 0, 0, \frac{1}{2} + w; 0, 0, \frac{1}{2} - w.$$

- 2d) Eine zweizählige Lage mit der Symmetrie C_{3h} (in den Schnittpunkten der horizontalen Spiegelebenen mit den dreizähligen Achsen) mit den Koordinaten:

$$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{3}{4}; \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{4}.$$

- 2c) Eine zweizählige Lage mit der Symmetrie C_{3h} (entsprechende Lage zu d) mit den Koordinaten:

$$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4}; \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{4}.$$

- 2b) Eine zweizählige Lage mit der Symmetrie C_{3h} (in den Schnittpunkten der horizontalen Spiegelebenen mit den dreizähligen Drehungsachsen, zugleich hexagonalen Schraubungsachsen) mit den Koordinaten:

$$0\ 0\ \frac{1}{4}; 0\ 0\ \frac{3}{4}.$$

- 2a) Eine zweizählige Lage mit der Symmetrie C_{3i} (in den Symmetriezentren auf den Trigyre, zugleich hexagonalen Schraubungsachsen) mit den Koordinaten:

$$0\ 0\ 0; 0\ 0\ \frac{1}{2}.$$

Auf diese Lagen 2a bis 4i sind die folgenden Atome zu verteilen:

$$10\ Ca, 2\ F, 6\ P, 24\ O.$$

Betrachtet man zunächst die möglichen Lagen der sechs Phosphoratome, so ergibt sich, daß sie entweder

1. in einer sechszähligen Punktlage: $6g$ oder $6h$,

2. in einer $4 + 2$ zähligen Punktlage:

$$4e + 2a, \quad 4e + 2b, \quad 4e + 2c, \quad 4e + 2d,$$

oder

$$4f + 2a, \quad 4f + 2b, \quad 4f + 2c, \quad 4f + 2d,$$

3. in einer $2 + 2 + 2$ zähligen Punktlage:

$$2a + 2b + 2c, \quad 2b + 2c + 2d, \quad 2a + 2b + 2d, \quad 2c + 2d + 2a$$

liegen können.

Nach den bisherigen strukturanalytischen Erfahrungen¹⁾, sowie nach der Stellung des Phosphors im periodischen System der Elemente zwischen

¹⁾ J. West, A quantitative X-rays Analysis of the Structure of Potassium Dihydrogenphosphate. Z. Krist. **74**, 306—332. 1930.

Silizium und Schwefel, die beide eine tetraedische Sauerstoffumgebung haben, und aus seinem chemischen Verhalten, läßt sich die Annahme rechtfertigen, daß die *P*-Atome ebenfalls tetraedisch, oder nahezu tetraedisch von vier Sauerstoffatomen umgeben sind. Wenn dies aber der Fall ist, so kann der Phosphor nicht in den Punktlagen mit der Symmetrie: C_{3h} , C_{3i} oder C_i liegen; wonach die Lagen: $2a$, $2b$, $2c$, $2d$ und $6g$ nicht weiter diskutiert werden sollen. Es bleibt demnach nur die Lage $6h$ mit den Koordinaten:

$uv\frac{1}{4}$; $v-u, \bar{u}, \frac{1}{4}$; $\bar{v}, u-v, \frac{1}{4}$; $\bar{u}, \bar{v}, \frac{3}{4}$; $u-v, u, \frac{3}{4}$; $v, v-u, \frac{3}{4}$
übrig.

Für die *Ca*-Atome ist eine Verteilung nach folgendem Schema möglich:

10 *Ca* 1. in $2+2+2+4$, oder 2. in $2+4+4$,
oder 3. in $2+2+6$, oder 4. in $4+6$.

1. Fall:

Betrachtet man zunächst den Fall, daß die 10 *Ca* in $2+2+2+4$ -zähligen Lagen liegen, so ist die folgende Verteilung möglich:

- | | |
|------------------|------------------|
| a) $2a+2b+2c+4e$ | e) $2a+2b+2c+4f$ |
| b) $2b+2c+2d+4e$ | f) $2b+2c+2d+4f$ |
| c) $2c+2d+2a+4e$ | g) $2c+2d+2a+4f$ |
| d) $2a+2b+2d+4e$ | h) $2a+2b+2d+4f$ |

Im Falle *a* und *d* würden dann auf die Länge c_0 8 *Ca* zu liegen kommen, was aber aus räumlichen Gründen nicht möglich ist, da der Ionendurchmesser nach V. M. Goldschmidt für $Ca^{+2} = 2,12 \text{ \AA}$ ist, während $\frac{1}{2}c_0$ nur $0,85 \text{ \AA}$ beträgt. Aus ähnlichen Gründen scheiden auch die übrigen Fälle aus der Diskussion aus.

Im Fall 2 sind die folgenden Verteilungen möglich:

- | | | |
|---------------|---------------|---------------|
| a) $2a+4e+4f$ | e) $2a+4e+4e$ | i) $2a+4f+4f$ |
| b) $2b+4e+4f$ | f) $2b+4e+4e$ | k) $2b+4f+4f$ |
| c) $2c+4e+4f$ | g) $2c+4e+4e$ | l) $2c+4f+4f$ |
| d) $2d+4e+4f$ | h) $2d+4e+4e$ | m) $2d+4f+4f$ |

In allen diesen Fällen würden auf eine Länge von $\frac{1}{2}c_0 = 3,41 \text{ \AA}$ zwei und mehr Ca^{2+} zu liegen kommen, was unter Berücksichtigung der Ionenradien nicht wahrscheinlich ist.

Der 3. Fall läßt die Verteilungsmöglichkeiten *a* bis *m* zu.

- | | |
|---------------|---------------|
| a) $2a+2b+6g$ | g) $2a+2b+6h$ |
| b) $2a+2c+6g$ | h) $2a+2c+6h$ |
| c) $2a+2d+6g$ | i) $2a+2d+6h$ |
| d) $2b+2c+6g$ | k) $2b+2c+6h$ |
| e) $2b+2d+6g$ | l) $2b+2d+6h$ |
| f) $2c+2d+6g$ | m) $2c+2d+6h$ |

Dabei scheiden die Möglichkeiten a und g aus den unter Fall 4 angeführten Gründen aus, die Fälle b bis e und h bis l unter Berücksichtigung, daß die Fluoratome auf einer zweizähligen Lage liegen müssen, wodurch der Abstand zwischen Kalzium und Fluor zu klein werden würde. Es verbleiben somit zur weiteren Diskussion nur die Fälle f) $2c + 2d + 6g$ und m) $2c + 2d + 6h$.

Fall 4 enthält die möglichen Verteilungen:

- | | |
|--------------|--------------|
| a) $4e + 6g$ | c) $4f + 6g$ |
| b) $4e + 6h$ | d) $4f + 6h$ |

Hierbei sind a und b aus räumlichen Gründen sehr unwahrscheinlich, (da wieder auf die Länge $c_0 = 6,85 \text{ \AA}$ vier Ca-Atome entfallen, welche nach dem Ionendurchmesser bei Berührung wenigstens $8,48 \text{ \AA}$ erfordern), so daß für das Kalzium nur die Lagen

- c) $4f + 6g$ oder d) $4f + 6h$

übrig bleiben, wobei den Lagen $4f + 6h$ der Vorzug zu geben ist, da im anderen Falle (c) der Abstand Ca—Ca zu klein würde, abgesehen davon, daß dann keine Möglichkeit zur engeren Verknüpfung eines Teils der Ca^{+2} -Ionen mit den F^{-1} -Ionen besteht, die aus chemischen Gründen zu erwarten ist. Damit erledigt sich auch der Fall 3f als Spezialfall der Lage $4f + 6g$.

Die Diskussion führt danach zu dem Ergebnis, daß die 40 Ca-Atome die Lagen $4f + 6h$ besetzen bzw. $2c + 2d + 6h$ als Spezialfall der Lage $4f + 6h$.

Bei der Verteilung der beiden Fluoratome kommen nur zweizählige Lagen in Betracht und zwar entweder

- $2a$ oder $2b$ oder $2c$ oder $2d$.

Hierbei fallen die Lagen $2c$ und $2d$ von vornherein aus, da nämlich dort der Abstand Ca—F zu klein sein würde. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Lage $2b$ zu verwerfen. Es bleibt also für F nur die Lage $2a$ mit den Koordinaten: $000, 00\frac{1}{2}$ übrig.

Zum Schluß sei noch die Lage der Sauerstoffatome diskutiert. Gemäß der Voraussetzung, daß die Phosphoratome tetraedrisch von je vier Sauerstoffatomen umgeben sind, so müssen die Sauerstofftetraeder eine solche Lage besitzen, daß je zwei Sauerstoffatome eines Tetraeders in sechszähligen Lagen $6h_1$ und $6h_2$, die beiden anderen in einer zwölfsähligen Lage $12i$ liegen.

Die Struktur des Apatits kann danach prinzipiell durch die folgende Basisgruppe beschrieben werden:

- $2F^{-1}$ in $2a \{000\}$
 $4Ca^{+2}$ in $4f \{\frac{1}{3} \frac{2}{3} w\}$ bzw. $2c + 2d \{\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}\} + \{\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}\}$
 $6Ca^{+2}$ in $6h \{uv \frac{1}{4}\}$
 $6P^{+5}$ in $6h \{u_0 v_0 \frac{1}{4}\}$
 $6O_1^{-2}$ in $6h_1 \{u_1 v_1 \frac{1}{4}\}$
 $6O_2^{-2}$ in $6h_2 \{u_2 v_2 \frac{1}{4}\}$
 $12O_3^{-2}$ in $12i \{xyz\}$.

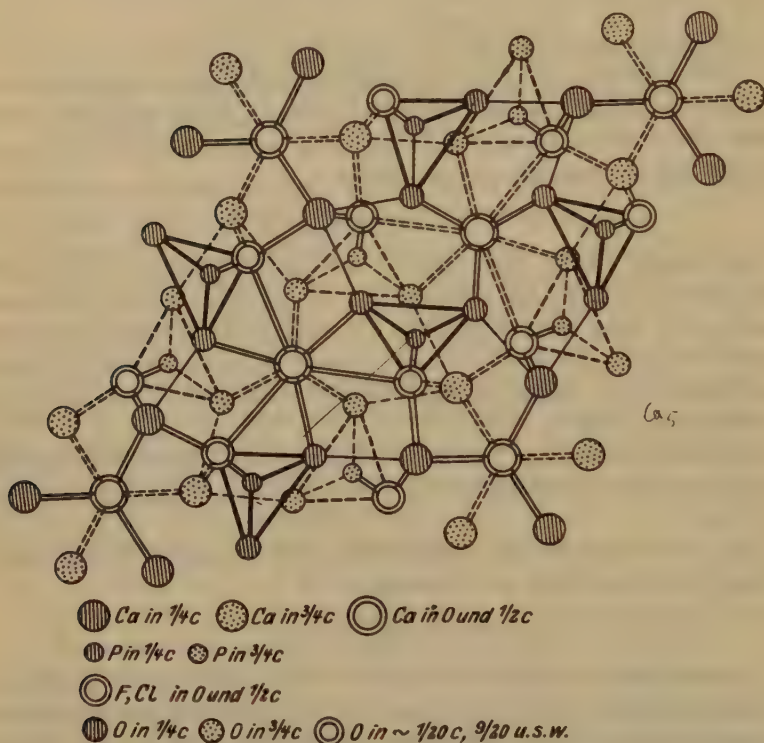


Fig. 2. Schema der Atomanordnung im Apatit.
Projektion in Richtung der c -Achse.

Unter Benutzung der üblichen Ionenradien und Atomabstände in Kristallen wurde mit allem Vorbehalt das idealisierte Schema der Atomanordnung Fig. 2 konstruiert¹⁾, das nach einer vorläufigen Prüfung mit den Röntgeninterferenzen im großen und ganzen verträglich ist. Der Aufbau der Struktur läßt sich so beschreiben, daß jedes F^{-1} -Ion mit

1) Prinzipiell ist auch eine zu dieser Anordnung spiegelsymmetrische möglich.

der Symmetrie C_{3i} von 6 Ca^{+2} -Ionen, jedes P^{+5} -Ion (C_s) von 4 O^{-2} -Ionen nahezu tetraedrisch umgeben ist, aber so, daß die $[PO_4]$ -Tetraeder keine O -Atome gemeinsam haben. Jedes O^{-2} -Ion ist von 4 $P^{+5} + 3 Ca^{+2}$ -Ionen angenähert tetraedrisch umgeben; die Ca^{+2} -Ionen auf den Triglyren sind an je $3 + 3 + 3$ O^{-2} -Ionen, die Ca^{+2} -Ionen in den Spiegelebenen (Lage 6h) an je $2 + 2 + 2$ O^{-2} -Ionen und an $2F^{-1}$ -Ionen koordinativ gebunden. Die Paulingschen Elektrovalenzregeln sind für alle Atome angenähert erfüllt.

Auf die genauere Bestimmung der zwölf variablen Parameter der Struktur an Hand der Röntgeninterferenzen wird in der ausführlichen Veröffentlichung in dieser Zeitschrift eingegangen werden, ebenso auf die Vergleiche mit anderen Gliedern der Apatitgruppe und die Beziehungen der Kristallstruktur zum morphologischen, physikalischen und chemischen Verhalten des Apatits.

Eingegangen den 18. August 1930.

22. Über eine Abänderung der Brögger-Ramsayschen Methode zur Messung der Brechungsexponenten von Kristallen an Prismen aus natürlichen Kristallflächen.

Von

W. Faber, Hannover.

(Mit 4 Textfigur.)

Bei der Messung von Brechungsexponenten optisch zweiachsiger Kristalle an Prismen aus natürlichen Kristallflächen wird man häufig in die Lage kommen, kein genügend gut ausgebildetes Prisma zur Verfügung zu haben, dessen Halbierungsebene optische Symmetrieebene ist, das also nach der Methode der minimalen Ablenkung die beiden Brechungsexponenten der in dieser Ebene schwingenden Strahlen zu bestimmen gestattet. Nicht selten wird dann aber ein geeignetes Prisma zur Verfügung stehen, bei dem die eine Prismenfläche dieser optischen Symmetrieebene \parallel ist; dieser Fall ist besonders bei rhombischen Kristallen häufig. Dann kann nach der Methode der minimalen Ablenkung nur der Brechungsindex direkt bestimmt werden, der zu dem der Prismenkante \parallel schwingenden Strahl gehört.

Wendet man dagegen die Methode der senkrechten Incidenz an, so erhält man die beiden Hauptbrechungsindices, die zu den beiden in der Symmetrieebene schwingenden Strahlen gehören. Bei dieser Methode darf aber der brechende Winkel (φ) nur klein sein; er wird durch die Gleichung gegeben:

$$\text{Gesuchter Brechungsindex } n = \frac{1}{\sin \varphi}$$

Der brechende Winkel des in Betracht kommenden Prismas wird deshalb meist zu groß sein, so daß der zu messende Strahl in Luft nicht mehr austritt. Es liegt nun nahe, die Brögger-Ramsaysche Methode¹⁾ auf die Methode der senkrechten Incidenz zu übertragen und so durch Einbetten des Kristalls das zur Verfügung stehende Prisma verwendbar zu machen.

Man verwendet einen planparallelen Trog, dessen Wände zum einfallenden Strahl \perp gestellt werden. Das Einbettungsmittel habe den Brechungsindex n_e , der gesondert zu bestimmen ist. Zu messen sind weiter der brechende Winkel des Prismas φ und der Ablenkungswinkel α .

1) Z. Krist. **12**, 209. 4887; **25**, 455. 4894.

kann sich jedoch so helfen, daß man nach erfolgter Messung bei eingetauchtem Kristall den Trog vorsichtig um 180° dreht, durch Autokollimation \perp stellt und wieder den Ablenkungswinkel abliest; man nimmt dann das Mittel aus den beiden Ablenkungswinkeln.

Zur Prüfung dieser erweiterten Methode der senkrechten Incidenz wurde aus einem Objektträger ein kleines Glasprisma geschliffen (Breite 3 mm, Höhe 5 mm) mit einem brechenden Winkel φ von $48^\circ 47,5'$; an diesem Prisma wurde dann für Na-Licht der Brechungsindex des Glases einmal nach der gewöhnlichen Methode der Minimalablenkung ohne Einbettungsmittel und dann nach dem oben beschriebenen Verfahren ermittelt; Einbettungsmittel war Wasser. Die Tabelle 4 zeigt die erhaltenen Resultate. Bei den Meßreihen 5 und 6 wurde der Trog in der beschriebenen Weise gedreht und aus den Ablesungen der Mittelwert genommen. Man sieht, — wenn man die beiden noch ungenaue Meßreihen 4 und 3 nicht berücksichtigt —, daß man mit dieser Methode immerhin eine Genauigkeit von 2—3 Einheiten der 4. Decimale leicht erreichen kann.

Tabelle 4. Vergleich der erweiterten Methode der senkrechten Incidenz und der der Minimalablenkung.

Meßreihe Nr.	Methode	Temperatur	Brechungs- index des Einbettungs- mittels (Wass.) (D-Linie)	Ablenkungs- winkel α	Brechungs- index des Glases (D-Linie)
1	Minimal- ablenkung	20,8°	—	28° 58,0'	4,52647
2		20,3		28 58,4	
1	Abgeänderte Brögger- Ramsay'sche Methode	23,4	4,33285	43 55,3	4,52530
2		24,6	4,33291	43 57,0	4,52579
3		22,4	4,33285	43 57,5	4,52583
4		22,6	4,33283	43 59,6	4,52621
5		23,4	4,33277	43 58,1 43 59,5	4,52601
6		23,3	4,33278	43 57,8 43 59,3	

Weiter kann man mit Hilfe dieser Methode bei optisch zweiachsigen Kristallen auf verhältnismäßig einfache und genaue Weise zur Kenntnis der drei Hauptbrechungsindices an einem Prisma aus natürlichen Kristallflächen gelangen.

Es liege ein Prisma eines rhombischen Kristalls vor, das aus den Flächen (010) — (110) gebildet werde; die Orientierung des Kristalls sei: $a = n_\beta$; $b = n_\gamma$; $c = n_\alpha$. Dann schwingt in der optischen Symmetrieebene (010) n_α und n_β , $n_\alpha \parallel$ und $n_\beta \perp$ zur Prismenkante. Stellt man demnach die Fläche (010) \perp zum einfallenden Strahl, so können n_α und n_β gemessen werden. Stellt man nunmehr die Fläche (110) \perp zum einfallenden Strahl, so ist zwar der Ablenkungswinkel des \perp zur Prismen-

kante schwingenden Strahles kein Maß für den Brechungsexponent der Fortpflanzungsrichtung, wohl aber für den Brechungsexponent der Wellen-
normale dieses Strahles. Aus dem gemessenen Ablenkungswinkel α und dem Brechungsindex n_e des Einbettungsmittels können nach Formeln, die Pockels und andere gegeben haben¹⁾, der Brechungsindex n_x der zugehörigen Wellennormale und der Winkel ν , den diese Richtung mit dem Hauptbrechungsindex n_β bildet, bestimmt werden. Der Einfallswinkel ist $= 0$ zu setzen, wodurch die Formeln nicht unwesentlich vereinfacht werden.

Es ist nämlich:

$$\angle \nu = 90 - \varphi \quad \text{und} \quad n_x = \frac{n_e \cdot \sin \nu}{\sin \varphi}$$

Benutzt man wieder die früheren Beziehungen (2) und (3), so erhält man zur Berechnung von n_x die oben angegebene Gleichung (4).

Aus n_x , ν und n_β kann nach der Polargleichung der Ellipse n_γ berechnet werden.

Wir bestimmen bei dieser Methode die beiden extremen Werte der in der Prismenquerschnittsebene zugänglichen Brechungsindices, können also n_γ einfacher und genauer bestimmen als dies bei der sonst geübten Methode der Messung von zusammengehörenden Paaren von Eintritts- und Austrittswinkeln ohne Einbettungsmittel möglich war; dort konnten ja immer nur verhältnismäßig nahe beieinanderliegende Normalgeschwindigkeiten und Winkel ν bestimmt werden, so daß die beiden Hauptbrechungsindices dann häufig durch Extrapolation über weite Strecken gefunden werden mußten.

Zur Prüfung dieses Verfahrens, die drei Hauptbrechungsindices eines rhombischen Kristalls an einem Prisma aus natürlichen Kristallflächen nach der erweiterten Methode der senkrechten Incidenz zu bestimmen, wurden an einem Aragonit (Bilin, Böhmen) die drei Hauptbrechungsindices einmal mit Minimalablenkung und dann mit der oben beschriebenen Methode ermittelt. Die Orientierung des Aragonits ist $a = n_\beta$; $b = n_\gamma$; $c = n_\alpha$; sie stimmt also mit dem oben gewählten theoretischen Beispiel überein. Tabelle 2 zeigt die Resultate der Methode der minimalen Ablenkung, Tabelle 3 die Resultate der erweiterten Methode der senkrechten Incidenz. Man sieht, daß die nach den beiden Methoden ermittelten Werte gut übereinstimmen.

Tabelle 2. Brechungsexponenten von Aragonit (Bilin, Böhmen), bestimmt mit der Methode der Minimalablenkung. D-Linie.

	Gemessen an dem Prisma aus den Flächen	Brechender Winkel	Minimum der Ablenkung	Ergebnis
n_α	(110) — ($\bar{1}\bar{1}$ 0)	63° 43,52'	44° 4,14'	1,53055
n_β	(010) — (0 $\bar{1}$ 1)	54 43,4	45 47,72	1,68449
n_γ	(110) — ($\bar{1}$ 10)	63 43,52	62 3,20	1,68649

¹⁾ Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik S. 135—137. 1906.

Tabelle 3.

Brechungsexponenten von Aragonit (Bilin, Böhmen), bestimmt nach der erweiterten Methode der senkrechten Incidenz.

D-Linie, $t = 22,5^\circ$.

Prisma aus den Flächen: (010) — (170)		Brechender Winkel 58° 8,24'		Einbettungsmittel Monochlorbenzol $n_e = 1,5237_5$ (D-Linie)		
Brechungs- index	Einfalls- fläche	Meß- reihe Nr.	Gemessene Ab- lenkungswinkel		Mittelwert	Ergebnis
			1. Trog- stellung	Trog um 180° gedreht		
n_α	(010)	1	0° 37,46'	0° 38,52'	0° 38,06'	$n_\alpha = 1,5305_9$
		2	0 36,8	0 38,6		
		3	0 38,73	0 38,95		
	(170)	4	0 37,44	0 38,59		
		5	0 37,37	0 38,36		
n_β	(010)	1	47 35,72	(47 42,0)	47° 34,70'	$n_\beta = 1,6842_2$
		2	47 35,33	47 35,4		
		3	47 34,09	47 32,94		
n_x	(170)	4	48 5,80	48 4,90	48° 7,28'	$n_x = 1,6849_8$ $\angle \nu = 31^\circ 54' 46''$
		5	48 9,70	48 8,74		
n_γ	Aus $n_\beta = 1,6842_2$, $n_x = 1,6849_8$ und $\angle \nu = 34^\circ 51' 46''$ ergibt sich					$n_\gamma = 1,6863_7$

Zusammenfassung.

Es wird die Idee der Brögger-Ramsay'schen Methode, Prismen aus natürlichen Kristallflächen, deren brechender Winkel für die Messung der Brechungsexponenten nach der Methode der minimalen Ablenkung in Luft zu groß sind, durch Einbetten in ein geeignetes Mittel für die Messung verwendbar zu machen, auf die Methode der senkrechten Incidenz übertragen. Die Brauchbarkeit und Ausführbarkeit dieses Gedankens wird an einem Glasprisma gezeigt. An einem Aragonit wird gezeigt, daß mit dieser Methode die drei Hauptbrechungsindizes eines optisch zweiachsigen Kristalls an einem Prisma auf verhältnismäßig einfache und genaue Weise bestimmt werden können.

Hannover, den 7. August 1930.

Mineralogisches-Geologisches Institut
der Technischen Hochschule.

Eingegangen am 9. August 1930.

23. Über die Lage des rhombischen Schnittes im Anorthit und seine Benutzung als geologisches Thermometer.

Von

O. Mügge in Göttingen.

Die Lage des rhombischen Schnittes bei den Plagioklasen schwankt bekanntlich sehr stark mit ihrer chemischen Zusammensetzung, weil letztere Änderungen in den Achsenwinkeln α , β , γ nach sich zieht. Gewöhnlich kennzeichnet man die Lage des rhombischen Schnittes durch den Winkel σ den seine Spur in (010) mit der Spur von (001) einschließt. Es ist¹⁾

$$\operatorname{ctg} \sigma = \operatorname{ctg} \beta - \frac{\operatorname{ctg} \alpha}{\operatorname{ctg} \gamma \cdot \sin \beta} \quad (\text{I})$$

und während die Änderung von α , β , γ nur bei letzterem 4° ein wenig überschreitet, beträgt sie für σ rund 60° .

Diesen Umstand hat man bekanntlich benutzt, um aus der Lage des rhombischen Schnittes auf die chemische Mischung zu schließen. Dabei ergab sich aber, daß die so erschlossene chemische Mischung mit der auf anderen Wegen ermittelten vielfach nicht gut übereinstimmte, und man war wohl der Ansicht, daß entweder σ selbst oder die seiner Berechnung zugrunde gelegten Achsenwinkel nicht hinreichend genau gemessen worden sind²⁾.

Zur näheren Prüfung eignet sich vorläufig nur der Anorthit, weil nur für ihn das Achsenverhältnis unabhängig von σ hinreichend genau bestimmt ist. Legt man das von Kratzert³⁾ und Wülfing⁴⁾ ermittelte

1) Nicht, wie in Rosenbusch-Mügge, Mikr. Physiographie I, 2, 744, Anmerkung 1) versehentlich steht $\operatorname{ctg} \sigma = \operatorname{ctg} \beta - \frac{c \cdot \operatorname{ctg} \alpha}{a \cdot \operatorname{ctg} \gamma \cdot \sin \beta}$! Das. Z. 43 v. o. muß es heißen $A = 94^\circ 7,8'$! 2) Vgl. die Zusammenstellung bei Ed. Schmidt, Heidelberger Dissert. Chemie d. Erde 1, 395. 1915. 3) Kratzert, Z. Krist. 56, 465. 1924. 4) Wülfing, Ber. Heidelberg. Akad. 1915, Nr. 43.

Tabelle I.
Bestimmung von σ an natürlichen Lamellen.

	4	2	3	4	5	6	Bemerkungen
	Nummer Krist. Beob.	auf Fläche	Kante zu	arithm. Mittel	wahrsch. Fehler	σ aus 4	
I	1	040	004	45,0	0,4	45,0	Die Beobachtungen wurden im auf- fallenden Licht mit Benutzung eines Fuessschen Vertikal-Illuminators und Kreuzschlittentisch bei etwa 15- bis 30-facher Vergrößerung gemacht. —
	2	040	004	45,4	0,4	45,4	
II	3	140	004	9,9	0,08	15,4	Fuessschen Vertikal-Illuminators und Kreuzschlittentisch bei etwa 15- bis 30-facher Vergrößerung gemacht. —
	4	110	004	9,7	0,12	14,9	
III	5	110	004	9,7	0,03	15,4	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	6	021	004	17,4	0,05	13,0	
IV	7	110	004	8,2	0,25	13,4	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	8	040	004	44,5	0,06	44,5	
	9	040	004	44,4	0,13	44,4	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	10	040	004	43,6	0,08	43,6	
	11	110	040	53,0	0,06	43,5	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	12	110	040	63,7	0,12	45,4	
V	13	040	004	45,2	0,03	45,2	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
VI	14	040	110	49,0	0,09	45,4	
	15	110	110	63,8	0,10	45,2	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	VII	16	040	004	43,9	0,06	
	17	040	004	43,7	0,08	43,7	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	18	110	004	8,8	0,03	43,9	
VIII	19	040	004	44,4	0,03	44,4	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	20	110	004	9,6	0,04	45,0	
IX	21	040	004	44,8	0,13	44,8	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
X	22	040	004	43,2	0,06	43,2	
XI	23	040	004	43,0	0,07	43,0	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
XII	24	040	004	43,7	0,04	43,7	
XIII	25	040	004	44,2	0,08	44,2	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	26	110	004	9,3	0,04	44,4	
	27	110	004	8,4	0,03	43,0	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	28	110	110	52,5	0,03	44,0	
	29	021	004	49,4	0,04	43,2	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	XIV	30	110	004	9,5	0,06	
	31	110	110	63,7	0,04	45,3	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	32	040	004	44,6	0,09	44,6	
	33	040	004	44,6	0,05	44,6	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	XVI	34	040	004	43,8	0,15	
XVII	35	040	004	45,3	0,06	45,3	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	36	010	004	43,6	0,08	43,6	
XVIII	37	010	021	43,2	0,1	43,2	Die Kristalle bezeugten durch die viel- fach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde zuweilen krummer Verlauf von La- mellen beobachtet, vielleicht nur da- durch vorgetäuscht, daß mehrere La- mellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in anderen Fällen deutlich zu erkennen war). Be- nachbarte Lamellen auf derselben Fläche, an denen mittels Kreuzschlitten- tisch Abweichungen von der Parallelität nicht nachzuweisen waren, wurden als eine aufgeführt. — Außer dem arith- metischen Mittel ist auch der wahr- scheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamellen parallel dem Fadenkreuz und Fehler der Teilung (die nur 0,1° an- gab) bezieht. Aus dem Mittelwert ist σ nach dem Kratzertschen Achsen- verhältnis für $An_{07,1}$ berechnet.
	38	021	010	48,0	0,03	43,4	
	39	110	004	8,3	0,06	43,2	

Achsenverhältnis zugrunde, so ergibt sich aus (I) bei einem Anorthit der Zusammensetzung $An_{97,1}$ für σ der Wert

$$\sigma = 17^\circ 9' 1).$$

Da die hiesige Sammlung durch Sartorius v. Waltershausen eine hinreichende Anzahl loser Kristalle vom Vesuv enthält, schien es mir von Interesse, die Lage des rhombischen Schnittes an möglichst vielen Kristallen so genau es ging zu ermitteln. Zur Untersuchung kamen nur Kristalle mit feinen scharfen Zwillingslamellen nach [040] und zwar wurde σ nicht nur auf (040) direkt gemessen, sondern auch aus der Spur der Lamellen auf anderen Kristallflächen unter der Voraussetzung berechnet, daß die Zusammensetzungsfläche in der Zone der $\{h0l\}$ liegt, was berechtigt erscheint, da ihre Spur auf diesen verschwand.

Aus der Tabelle I ergibt sich die überraschende Tatsache, daß die Einlagerungsfläche der Lamellen an den Kristallen vom Vesuv nicht die durch (I) geforderte Lage hat, σ ist nach sämtlichen Messungen zu klein, im Maximum um 4° , im Minimum um $1\frac{3}{4}^\circ$.

Zur Erklärung bietet sich die Annahme, daß die chemische Zusammensetzung der benutzten Anorthite von der angenommenen (97,1% An) abweichen kann. Es ist daher an den in Tabelle I aufgeführten Kristallen, soweit sie dazu geeignet waren, die Dichte nach der Schwebemethode ermittelt (Tabelle II).

Tabelle II.

Dichten des Anorthit vom Vesuv.

Nummer des Krist.	Dichte	Bemerkungen
III	2,758	Die Zahlen sind so korrigiert, daß Bergkristall bei derselben
VIII	2,758	Temperatur die Dichte 2,654 hat (in der Flüssigkeit schwebt). An
IX	2,760	Krist. XV konnte σ nicht bestimmt werden. — Die Messungen mit
XIII	2,760	* beziehen sich auf gepreßte Kristalle mit vielen Sprüngen, die
XV	2,762	ersten beiden auch mit zahllosen künstlichen Lamellen nach (040)
*	2,757	und [040] und also auch sehr zahlreichen feinen hohlen Kanälen
*	2,755	(vgl. Tabelle IV). — An den übrigen in Tabelle I aufgeführten Kri-
*	2,747	stallen konnte die Dichte wegen fremder Einschlüsse u. a. nicht be-
*	2,747	stimmt werden.

1) In der gründlichen Diskussion der geometrischen Konstanten der Plagioklasse von Ed. Schmidt (l. c.) ist nicht berücksichtigt der von Kikuchi (Z. Krist. 17, 421. 1890) beschriebene Anorthit von Miyakejima. Er ist nach der Analyse An_{98} , womit Auslöschungsschiefen und Dichte stimmen; hier wurde gemessen $\sigma = -45$ bis -17° . Da diese Kristalle im Basalt eingewachsen sind, ist nicht sicher, ob sie nicht erst während der Abkühlung sekundär durch Scherung verzwillingt sind.

Schließt man die mit * versehenen Messungen aus, so führen die übrigen, darunter namentlich auch die am Kristall XIII, an dem die kleinsten Werte von σ ermittelt sind, nach dem sonst bekannten Zusammenhang zwischen Dichte und chemischer Zusammensetzung auf 92,7—94,5 Molprocente *An* (wenn man zwischen den Werten für künstliche Anorthite von Day u. Allen interpoliert) oder auf 94,5—96,3 Molprocente *An* (nach der Interpolation der Dichte an natürlichen Anorthiten¹⁾).

Dagegen würden den beobachteten Werten von σ zwischen 43° und 45° nach dem Kratzertschen Achsenverhältnis nur 88,5—92 Molprocente *An* entsprechen. Die Annahme eines so niedrigen Gehaltes an *An* ist also mit den gefundenen Dichten im Widerspruch (ebenso mit den chemischen Analysen, denn Lemberg fand für Kristalle vom Vesuv 93, Kratzert in einer neuen (1924) Analyse 97 Molprocente *An*). Es lassen sich also die für σ gefundenen kleinen Werte nicht durch geringeren Gehalt an *An* erklären, vielmehr müßte auch nach der Dichte σ zwischen 46,5° und 48°, bzw. zwischen 44,7° und 46,3° liegen.

Es bietet sich aber eine andere Erklärung der Abweichung vom berechneten Wert von σ , wie vielleicht auch der Ungleichheit seines Wertes an verschiedenen Kristallen vom Vesuv; sie liegt darin, daß die Winkel der Kristalle bei ihrer Bildung in erhöhter Temperatur andere waren als zur Zeit ihrer Messung.

Über die Temperatur bei der Entstehung des Anorthit in den Kalkauswürflingen des Vesuvs ist genaues nicht bekannt. Die begleitenden Mineralien sind auf unseren Stufen z. T. neben körnigem Kalk namentlich grüner Augit und Biotit, auf anderen auch Mejonit, Leucit und nadeliger Apatit. Die Temperatur des Eutektikums Anorthit—Diopsid (rund 1275°) kommt kaum in Frage, da jedenfalls keine trockene Schmelze vorlag; da Pseudowollastonit auch hier fehlt, wird die Temperatur wohl unter 1490° gelegen haben. Da ferner der begleitende Biotit nach der Analyse von Berwerth noch 4% H_2O enthält, ist letzterer schwerlich bei Temperaturen viel über 800° entstanden. Bei rund 800° beginnt auch die Einwirkung von SiO_2 auf $CaCO_3$ in festem (trockenem) Zustande merklich zu werden, so daß kaum Veranlassung vorliegt, die Entstehungstemperatur des Anorthit über 800° anzusetzen. Andererseits beobachtet man allerdings in den Anorthitstufen öfter Hohlräume, deren Wände anstatt mit Anorthit mit Klümperchen trübweißer emailartiger Substanz bekleidet sind, die wie geschmolzener Anorthit aussehen, auch erscheinen die Kanten seiner Kristalle manchmal wie angeschmolzen

¹⁾ Kratzert (l. c.) fand für den analysierten Anorthit $An_{97,1}$ die Dichte 2,763; denselben Wert nimmt Ed. Schmidt (l. c.) an.

(vielleicht eher mit Hilfe hoch temperierter Dämpfe angelöst)¹⁾. Man muß also wahrscheinlich mit stark, nicht nur der Zeit, sondern auch dem Orte nach, schwankenden Temperaturen rechnen, worauf ja auch der wechselnde Wert von σ , auch am selben Kristall, hindeuten kann.

Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Achsenverhältnis ist bereits von Beckenkamp²⁾ für das Temperaturintervall 20—200° ermittelt. Er fand folgende Veränderungen der Achsenwinkel:

$t = 20^\circ$	α	β	γ
80	$-0' 08''$	$-4' 08,3''$	$+0' 49,5''$
140	$-0' 05,4$	$-4' 27,2$	$+0' 49,5$
200	$-0' 04,6$	$-4' 26,5$	$+4' 29,0$

Für die Änderung von σ kommen wesentlich nur α und γ in Betracht; und obwohl α fast unverändert bleibt, genügt die Zunahme von γ , um eine Änderung von σ zu bewirken, die ganz in der Größenordnung der nach der Tabelle I zu erwartenden liegt:

$t = 20^\circ$	$\sigma = 47^\circ 03'$	
80	$47' 07$	$0^\circ 04'$
140	$47' 44$	$0' 04$
200	$47' 28$	$0' 47$

Die Zunahme von σ beträgt zwischen 20° und 200° also rund 25', so daß in einem bei 200° gewachsenen Anorthitzwilling nach [040] die Zusammensetzungsfläche rund $\frac{1}{2}^\circ$ von jener Lage abweichen würde, die sich aus seinen bei gewöhnlicher Temperatur am selben Kristall gemessenen Winkeln berechnet.

Da σ nach (I) von 3, voneinander (fast) unabhängigen Variablen abhängt, ist es nicht erlaubt, die kleine Tabelle für σ bis rund 800° zu extrapolieren; eine solche Extrapolation würde ja auch im Gegensatz zu den Werten in Tabelle I eine Zunahme von σ mit steigender Temperatur ergeben. Nun liegt aber auch schon eine Beobachtung vor, die einer solchen Extrapolation widerspricht.

4) Die Substanz scheint fein-schaumig (Dichte nur 2,47); im auffallenden Licht sieht man u. d. M. durch die einhüllende Glashaut noch deutlich die Zwillingsslamellierung. Auf manchen Stufen sitzen auch schwarze, wie zerhackt aussehende blättrige Massen, glasig, an den dünnsten Stellen braun bis farblos durchscheinend (geschmolzener aufgewachsener Biotit?).

2) Beckenkamp, Z. Krist. 5, 437. 1884. Die chemische Zusammensetzung des von B. untersuchten Kristalls (event. aus optischer Orientierung oder Dichte) ist leider nicht bekannt; aber bei der fast vollkommenen Übereinstimmung des ermittelten Achsenverhältnisses mit dem von Kratzer-Wülfing ist anzunehmen, daß sie nicht viel von An_{97} abweicht.

Beckenkamp konnte seinerzeit nicht über 200° hinaus gelangen, dagegen konnten Rinne¹⁾ und seine Mitarbeiter mit Hilfe des Fuessschen Goniometerofens Messungen bis 600° anstellen, die sich aber leider nur auf den Winkel $A = (001)^\wedge(010)$ erstreckten. Er ändert sich (ähnlich wie α) bis 200° nur sehr wenig, dann aber bis 600° um rund $14'$ und zwar entgegengesetzt wie bei Beckenkamp zwischen 20° und 200° , bei einem zweiten Kristall sogar um rund $13'$, was eine Änderung von σ um mehrere Grade als sehr wohl möglich erscheinen läßt.

Um sichere Werte für σ bei höheren Temperaturen zu erhalten, wird es nötig sein, die Winkel der Achsen des Anorthit für Temperaturen bis zu etwa 800° zu bestimmen, eine Untersuchung, die begonnen ist.

Ein zweiter Weg eröffnet sich, wenn es gelingt, einfache Schiebungen nach dem Periklingesetz zu bewirken, zunächst bei gewöhnlicher, dann auch bei erhöhten Temperaturen. Ich kann hinzufügen, daß solche Schiebungen bei mit Fr. Heide ausgeführten Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur gelungen sind. Hier sieht man in der Tat, daß die Spuren der künstlichen Lamellen nach $[010]$ von den Spuren der natürlichen um einige Grade abweichen und zwar in dem nach Tabelle I geforderten Sinne. Der Unterschied wurde alsbald bemerkt, da im Kristall schon vor der Pressung einige feine natürliche Lamellen nach $[010]$ vorhanden und vermerkt waren (vgl. Tabelle III und Tabelle IV).

Tabelle III.

Werte von σ an natürlichen Lamellen des gepreßten Anorthit.

Lamellen auf	zur Kante zu	gemessen	daraus σ	Bemerkungen
010	001	44,4	44,4	Gemessen u. d. M. im auffallenden Licht wie in Tabelle I; die letzte Messung an Spaltblättchen im durchfallenden Licht.
170	110	63,9	45,4	
170	021	60,5	45,4	
021	001	49,4	44,5	
021	170	75,7	45,0	
010	001	44,4	44,4	

Die Abweichung zwischen natürlichen und künstlichen Lamellen war sehr deutlich, erfolgte überall in demselben Sinne, so daß man die künstlichen Lamellen mit Sicherheit von den bei höherer Temperatur entstandenen natürlichen unterscheiden konnte. Über die künstlichen Lamellen nach $[010]$ und ebensolche nach (010) soll demnächst berichtet werden.

1) Rinne, Ctrblt. Min. 1914, 705.

Tabelle IV.

Werte von σ an künstlichen Lamellen des gepreßten Anorthit.

Lamellen auf	zur Kante zu	gemessen	daraus σ	Bemerkungen
010	004	48,4	48,4	Lam. auf Spaltfl. (010).
110	110	61,2	48,7	Lam. auf Kristallflächen; äußerst fein, namentlich auf (021) zu dem sie flach ein- fallen, weniger genau einzustellen als in Tabelle III.
110	021	63,5	49,2	
021	004	25,4	49,3	
021	110	70,6	48,9	
010	004	48,3		Gemessen ist der Winkel der Absonde- rungsfläche der Lam. zur Spaltfl. (001).

Die Brauchbarkeit des rhombischen Schnittes, zunächst am Anorthit, als geologisches Thermometer und die Genauigkeit eines solchen wird natürlich wesentlich bedingt durch die Größe seiner Lagenänderung mit der Temperatur; es würde gegenüber allen bisher bekannten dadurch ausgezeichnet sein, daß es nicht nur eine obere oder untere Grenze für die Temperatur eines Vorganges angibt, sondern die Temperatur selbst. Ob es gelingt, auch die anderen Plagioklase dazu brauchbar zu machen, wird zunächst davon abhängen, wie genau die Winkel ihrer Achsen auf irgendeine (von σ unabhängige) Weise und das σ selbst, etwa im Dünnschliff nach (010), bestimmt werden können. Schwierigkeiten sind auch hier bei Kristallen mit isomorpher Schichtung zu befürchten, denn diese würden statt ebener Zusammensetzungsflächen zylindrische zur Folge haben (ebenso während des Wachstums wechselnde Temperatur), auch scheint es wohl möglich, daß in der Nähe jener Mischungen, für welche σ durch Null gehen soll, eine Beeinflussung der Lage der Zusammensetzungsfläche durch das Kohäsionsminimum senkrecht (004) stattfindet.

Im übrigen folgt aus Vorstehendem, daß auch die von Wülfing und seinen Schülern mit so großer Sorgfalt ermittelten Achsenverhältnisse von Albit und Mischplagioklasen einer Verbesserung bedürfen, da dazu die für σ beobachteten Werte mit herangezogen sind, denn diese Werte gelten nur für die Bildungstemperatur der Kristalle, die übrigen gemessenen Fundamentalwinkel für Zimmertemperatur. Es ist zu vermuten, daß u. a. auch diesem Umstande die z. T. mangelhafte Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Winkeln zuzuschreiben ist.

Überlegungen, analog denen für Plagioklas, gelten auch für andere Mineralien mit pseudosymmetrischen Symmetrieachsen als Zwillingsachsen bei irrationaler Zusammensetzungsfläche. Dahin gehört z. B. Leadhillit,

der ein Thermometer für die Bildungstemperatur seiner leider nicht sehr häufigen Lagerstätten geben könnte. An seinen Zwillingen zweiter Art (d. i. nach [110]) soll die Spur der irrationalen Zusammensetzungsfläche (hhl) auf (110) unter $49^{\circ}50\frac{1}{2}'$ zur Kante zu (001) verlaufen, während rund $54\frac{1}{2}^{\circ}$ beobachtet wurden¹⁾. Aus dem Achsenverhältnis ergibt sich aber, daß ihre Lage sich schon um rund 4° ändert, wenn die ebenen Winkel in (001) nur um etwa $4'$ schwanken. Auch hier kann also die von der Zimmertemperatur abweichende Kristallisationstemperatur die Ursache der mangelhaften Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Lage der Zusammensetzungsfläche sein und es wäre von Interesse, ihre Lage an Kristallen verschiedener Vorkommen und namentlich auch an den untermeerisch gebildeten rezenten Kristallen²⁾ untereinander und mit der an sekundär durch Schiebung entstandenen zu vergleichen.

Eingegangen den 8. August 1930.

1) O. M. N. Jb. Min. Beil.-Bd. 14, 264. 1904. 2) Spencer, Geol. Mag. 6, 74. 1899 und Arth. Russell, Min. Mag. 19, 64. 1920.

24. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Mehrdimensionale Symmetrie und Substitutionstheorie.

Von **D. Motzok** in Moskau.

(Mit 4 Textfiguren.)

§ 1. Es ist möglich die Symmetriellehre auf mehrdimensionale Räume zu erweitern, wenn man die Symmetriebedeutung einer willkürlichen Substitution, z. B. $(abcd)(efg)$, untersucht.

Diese Erweiterung erlaubt verschiedene Eigenschaften der Symmetriellehre in einem vollständigen Umfange zu erforschen; außerdem scheint dieses Gebiet der Mathematik in einer Verbindung mit den Theorien der Atomphysik zu stehen¹⁾.

Die Nomenklatur der Deckoperationen wird von den üblichen Wörtern: Reflexion, Rotation und griechischen Zahlwörtern abgeleitet; die Vorsilbe »gli« (glide, glisser, gleiten) bedeutet eine Operation mit Translation.

(Die Ableitung der mehrdimensionalen Deckoperationen ist 1929 in der Akademie USSR. und in der Moskauer physikalischen Lebedew-Gesellschaft vorgelegt worden und wird in »Travaux du Musée Min. p. Acad. USSR.«, 4 erscheinen.)

Operationen

ohne Translation			mit Translation		
Rang	Sym- bol	Operation	Die kleinste Dimensionalität n des Raumes R_n	Sym- bol	Operation
0	1	Identität	0	4	T Translation (Gli'identität)
1	P	Reflexion	1	2	G Gli'reflexion (Gleitspiegelung)
2	L^n	Rotation	2	3	V^n Gli'rotation (Schraubenbewegung)
3	P_k^n	Roto'reflexion	3	4	G_k^n Gli'roto'reflexion
4	$L_{k,l}^n$	Di'rotation	4	5	$V_{k,l}^n$ Gli'di'rotation
5	$P_{k,l}^n$	Di'roto'reflexion	5	6	$P_{k,l}^n$ Gli'di'roto'reflexion
6	$L_{k,l,m}^n$	Tri'rotation	6	7	$V_{k,l,m}^n$ Gli'tri'rotation
7	$P_{k,l,m}^n$	Tri'roto'reflexion	7	8	$G_{k,l,m}^n$ Gli'tri'roto'reflexion
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

1) »Die Substitutionsgruppen, die für uns in Betracht kommen, sind im wesentlichen Verknüpfungen von symmetrischen Gruppen, zwei- oder dreidimensionalen Dreh- oder Drehspiegelungsgruppen, eventuell noch mit einer Spiegelung. Die Darstellungen dieser Gruppen einzeln sind bekannt, wir brauchen nur einen Satz für die Verknüpfung.« — E. Wigner, Einige Folgerungen aus der Schrödingerschen Theorie für die Termstrukturen. Z. Physik **43**, 634. 1927. Also: H. Weyl, Quantenmechanik und Gruppentheorie. Z. Physik **46**, 1. 1927.

wo die Komponent-Ordnungen $k, l, m \dots$ beliebige ganze Zahlen sind und die (Haupt)-Ordnung n das kleinste gemeine Vielfache der Zahlen $k, l, m \dots$ bei L und V , und der Zahlen: $2, k, l, m \dots$ bei P und G ist, z. B. $L_{3,4}^{12}, V_{3,7,15}^{105}, P_{3,7}^{42}, G_{6,7,14}^{42}, G_{5}^{10}$.

Die Komponent-Ordnungen **1** sind wegzulassen: $L_{51} = L_5; P_{11} = P$.

Man kann die zugrunde liegende Idee mittels der Inversionsreihe: **1, P, L₂, P₂, L₂₂, P₂₂...** auffassen.

Spiegelung P auf einer Geraden R_1 erzeugt aus einem Punkte mit der Koordinate x einen anderen Punkt mit Koordinate \bar{x} , d. h. ändert das Vorzeichen auf einer Koordinatenachse.

Drehung L_2 auf einer Ebene (zweidimensionaler Raum R_2) ändert das Vorzeichen auf zwei Achsen: $xy \rightarrow \bar{x}\bar{y}$.

Drehspiegelung P_2 im dreidimensionalen Raum R_3 , welche sich in eine Drehung ($xy \rightarrow \bar{x}\bar{y}$) und eine zur Drehungsebene senkrechte Spiegelung ($z \rightarrow \bar{z}$) zerlegen läßt, ändert das Vorzeichen auf drei Achsen: $xyz \rightarrow \bar{x}\bar{y}\bar{z}$.

Dirotation L_{22} im vierdimensionalen Raum R_4 ändert das Vorzeichen auf vier Koordinatenachsen: $xyzt \rightarrow \bar{x}\bar{y}\bar{z}\bar{t}$ und läßt sich in zwei Drehungen mit zueinander ganz senkrechten Drehungsebenen zerlegen, z. B. $xy \rightarrow \bar{x}\bar{y}$ und $zt \rightarrow \bar{z}\bar{t}$.

Nach der mehrdimensionalen Geometrie (Schoute **1**, 40—50)¹⁾ zwei mindestens im R_4 zueinander ganz senkrechte Ebenen, wie z. B. xy und zt , schneiden sich nur in einem Punkte O ; jede Gerade OM der xy -Ebene steht senkrecht auf jeder Geraden ON der zt -Ebene; von diesem Standpunkte sind die zwei zueinander senkrechten und sich in einer Gerade schneidenden Ebenen im R_3 als einander halbsenkrecht zu betrachten.

§ 2. Morphologie der Deckoperationen.

Hier einige Bestimmungen für einfache Operationen:

1. Drehung L dreht jeden Punkt parallel einer gewissen Rotations-ebene (L -Ebene).
2. Spiegelung P führt jeden Punkt parallel einer gewissen Reflexions-geraden (P -Gerade).
3. Translation T führt jeden Punkt parallel einer gewissen Translations-geraden (T -Gerade).

L -Ebene und P -Gerade führen durch das Zentrum einer regulären Figur (bzw. Koordinatenursprung).

Eine willkürliche Operation führt eine Figur S in eine neue Lage S' und wird von einem Paar $S \rightarrow S'$ eindeutig bestimmt; man kann auf unendlich viele Arten S in S' übertragen²⁾; es gibt aber nur eine einfachste Zerlegung einer mehrdimensionalen Operation $S \rightarrow S'$ in mehrere Drehungen, maximal eine Spiegelung und eine Translation, deren entsprechende L -Ebenen, P -Gerade und T -Gerade zueinander ganz senkrecht sind, z. B. beobachtet man im

1) P. H. Schoute, Mehrdimensionale Geometrie **1** und **2**. Leipzig 1902, Sammlung Schubert.

2) Z. B.: Zerlegung einer Operation in mehrere Spiegelungen von G. Wulff, also Zerlegung einer Drehspiegelung in eine Drehung und eine zur Drehungsebene schräge Spiegelung von A. Boldirew, Mém. russ. min. **51**, 445. 1923 usw.

R_3 eine ganze Orthogonalität der L -Ebene und T -Gerade bei Schraubenbewegung, L -Ebene und P -Gerade bei Drehspiegelung, der T -Gerade und P -Gerade bei Gleitspiegelung.

Mehrere Reflexions- und Translationsgeraden von derselben Operation sind von diesem Standpunkte unmöglich, weil je zwei Reflexionsgeraden x und t eine Drehung L_2 in der xt -Ebene bilden; also zwei Translationsgeraden x und t eine schräge, in xt -Ebene liegende Translationsgerade $k = x + t$ (Vektorsumme) ergeben, indem die zu k senkrechte Gerade (der xt -Ebene) eine »leere« bzw. Identitätsgerade bleibt.

Auf diese Weise leiten wir alle möglichen $2n + 1$ -Typen der Operationen im R_n ab, z. B. in R_4 9 Typen:

	x	y	z	t	
1.	Rotation		Rotation		Dirotation $L_{k,1}$
2.	leer	leer	Rotation		Drehung L_k
3.	leer	Reflexion	Rotation		Drehspiegelung P_k
4.	leer	leer	leer	Reflexion	Spiegelung P
5.	leer	Translation	Rotation		Schraubenbewegung V_n
6.	Translation	Reflexion	Rotation		Gliratoreflexion G_n
7.	leer	leer	Translation	Reflexion	Gleitspiegelung G
8.	leer	leer	leer	Translation	Translation T
9.	leer	leer	leer	leer	Identität 1

Die P leeren, zueinander ganz senkrechten Geraden bestimmen das Symmetrieelement R_p (PL , PP) (für Operationen ohne Translation). Das Symmetrieelement PE steht also auf dem ihm entsprechenden Operationsraum ganz senkrecht: z. B. Spiegelebene und Reflexionsgerade im R_3 .

R_1	Spiegelpunkt 0P			
R_2	Spiegelachse 1P	Drehungspunkt 0L_n		
R_3	Spiegelebene 2P	Drehungsachse 1L_n	Drehspiegelpunkt 0P_n	
R_4	Spiegelraum 3P	Drehungsebene 2L_n	Drehspiegelachse 1P_n	Dirotationspunkt $^0L_{k,1}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
R_r	Spiegel- $R_{r-1}{}^{r-1}P$	Drehungs- $R_{r-2}{}^{r-2}L_n$	Drehspiegel- $R_{r-3}{}^{r-3}P_n$	Dirotations- $R_{r-4}{}^{r-4}L_{k,1}$

Es gibt also nur drei einfache Operationen: P , L_n und T ; die Operationen der höheren Ränge erweisen sich als zusammengesetzte aus den drei einfachen:

	ohne Spiegelung Kongruenz-	mit Spiegelung P Spiegel-Operationen
ohne Translation	n -rotation L (inea)	n -Rotoreflexion P (lanum)
mit Translation T	Gli- n -rotation V (itis)	Gli- n -Rotoreflexion G (lacies)

Die Operationen der geraden Ränge sind kongruent, der ungeraden spiegelförmig.

Ist die Komponent-Ordnung einer Drehung in einer Dirotation $L_{6,4}$ sechs, die einer anderen Drehung vier, so ergeben die Potenzen der Dirotation die Drehungen der Reihe nach:

Potenzen	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Eine Drehung (6) auf 0°	60°	120°	180°	240°	300°	0°	60°	120°	180°	240°	300°	0°	
Andere Drehung (4) auf 0°	90	180	270	0	90	180	270	0	90	180	270	0	

d. h. ein Punkt kommt in die Ausgangslage, wenn diese aller Komponent-Ordnungen zusammenfallen; die Ordnung einer zusammengesetzten Operation ($L_{6,4}^{12}$) ist somit gleich dem kleinsten gemeinen Vielfachen (12) der sämtlichen Komponent-Ordnungen (6, 4). Die Ordnung einer Operation mit Translation ist ∞ ; aber, von der unendlichen Komponent-Ordnung T abgesehen, stellt sie eine endliche Periode dar.

Künftighin werden wir Komponent-Ordnungen mit Symbol unten, (Haupt-)Ordnung (Periode) mit Symbol oben schreiben: L_2^2 , P_3^6 , $L_{6,3}^6$, G_4^4 , $V_{4,2}^4$, oder einfacher: L_2 , P_3 , $L_{6,3}$, G_4 , $V_{4,2}$ usw. Alle Regeln KT¹⁾ lassen sich auf mehrdimensionale Symmetrien verallgemeinern.

Eine Operation $G_{3,4}^{12}$ dreht also jeden Punkt um 120° parallel, z. B. der xy -Ebene, diesen dann um 90° parallel der xt -Ebene, spiegelt ihn parallel der u -Achse und translatiert ihn parallel der v -Achse im mindestens sechsdimensionalen Raume R_6 ($xyxtuv$); die Reihenfolge dieser Komponent-Operationen ist willkürlich, wie z. B. bei einer Drehspiegelung.

§ 3. Gruppen der regulären Simplexe.

Hier wollen wir alle möglichen Substitutionen aus zwei, drei, vier, fünf . . . usw. Buchstaben ableiten.

Die Anzahl K_m^n der monozyklischen Substitutionen

$$\overbrace{(ab \dots e)}^n (f)(g) \dots$$

welche, von einzelnen Zyklen abgesehen, nur einen Zykel enthalten, ist:

$$K_m^n = \frac{m!}{(m-n)! n}$$

wo m = Anzahl der gegebenen Buchstaben

n = Ordnung des Zyklus (bzw. Anzahl der Buchstaben im Zykel).

Haben wir m Buchstaben: $abcd \dots l$, so kann man einen Zykel mit jedem Buchstaben anfangen: ($a \dots$, ($b \dots$, (m Fälle); der zweite Buchstabe eines Zyklus sei auch ein beliebiger außer dem ersten: ($ab \dots$, ($ba \dots$, [$m(m-1)$ Fälle]; der dritte Buchstabe sei ein beliebiger außer den zwei ersten [$m(m-1)(m-2)$ Fälle] usw.

¹⁾ KT bedeutet »Komposition und Transformation in der Symmetriellehre«. Z. Krist. 78, 434. 1930.

Besteht der Zykel nur aus drei Buchstaben ($n = 3$), so ist das Resultat $m(m-1)(m-2)$ durch 3 zu dividieren, um die mit (abc) identischen Zyklen, wie (bca) und (cab) wegzulassen

$$K = \frac{(m-2)(m-1)m}{3} = \frac{m!}{(m-3)! \cdot 3}.$$

Bemerkung 1: Wenn $m = n$, so ist $(m-n)! = 1$.

Bemerkung 2: Wenn $n = 1$, es gibt nur einzelne Zyklen und $K_m^1 = 1$.

Enthält eine Substitution m Buchstaben und k Zyklen, so ist sie eine gerade oder ungerade, je nachdem das Dekrement $m-k$ eine gerade oder ungerade Zahl ist¹⁾: $(abcd): 4-1=3$ — ungerade; $(abc)(d): 4-2=2$ — gerade; $(a)(b)(c)(d): 4-4=0$ — gerade.

Eine Substitution $(abcde)$ drückt eine gewisse Umstellung von fünf gleichen Dingen a, b, c, d und e aus (jedes an die Stelle des anderen).

Es ist möglich, mit drei Buchstaben drei Dinge, z. B. drei Seiten oder drei Ecken eines regulären Dreiecks zu bezeichnen (in beiden Fällen bekommt man für Symplexe dieselbe Gruppe; vgl. SAS I, 406²⁾), mit vier Buchstaben vier Flächen (Dreiecke) oder vier Eckpunkte eines regulären Tetraeders zu bezeichnen. In diesem Falle stellen die den Substitutionen entsprechenden Umstellungen die Deckoperationen eines Tetraeders dar. Die Anzahl sämtlicher möglichen Substitutionen: $(abcd), (abc), \dots$ von vier Buchstaben: $abcd$ ist $4! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 = 24$; andererseits ist die Anzahl sämtlicher möglichen Umstellungen: $(abcd), (abc) \dots$ von vier Eckpunkten: a, b, c, d eines Tetraeders auch 24 (Symmetriegröße eines Tetraeders). Darum soll jede Substitution von vier Buchstaben eine gewisse Operation des Tetraeders ausdrücken.

Ein reguläres Dreieck S_3 ist aus drei gleichen Strecken S_2 gebildet, ein Tetraeder S_4 aus vier gleichen Dreiecken S_3 , ein Fünfeck S_5 aus fünf gleichen Tetraedern S_4 , im allgemeinen ist ein reguläres Simplex S_n aus n regulären Symplexen S_{n-1} als seinen Grenzräumen gebildet.

Dementsprechend ist die Symmetriegröße eines regulären Polyeders usw. gleich dem Produkte aus der Symmetriegröße seines Grenzraums (Fläche usw.) und deren Anzahl, z. B. erhalten wir für eine Strecke (Zweipunkt) $1 \times 2 = 2$; für ein Dreieck: $2 \times 3 = 6$; für ein Tetraeder: $6 \times 4 = 24$; im allgemeinen für reguläre Symplexe S_n :

	S_1	S_2	S_3 (Dreieck)	S_4 Tetraeder	S_5 (Fünfeck Z_5)	S_6	$\dots S_n$
Symmetriegröße	1	2	6	24	$24 \cdot 5 = 120$	$120 \cdot 6 = 720$	$\dots n!$
Anzahl der Substit.							
von n Buchstaben		$2! = 2$	$3! = 6$	$4! = 24$	$5! = 120$	$6! = 720$	$\dots n!$

Darum soll jede Substitution von n Buchstaben eine gewisse Operation eines regulären Symplexes S_n (mit n Grenzräumen und n Eckpunkten) ausdrücken und es ist möglich, so sämtliche Operationen eines S_n analytisch zu erhalten.

1) W. F. Kagan, Grundlage der Theorie der Determinanten, 405. Odessa 1922 (russ.).

2) SAS: Substitutionentheorie als Analyse der Symmetrietheorie I, Z. Krist. 71, 406 und II, Z. Krist. 72, 249. 1929.

Die Gesamtheit der $n!$ Substitutionen (Operationen) bildet eine symmetrische Gruppe eines regulären Simplexes S_n , die die $\frac{n!}{2}$ geraden Substitutionen (Kongruenz-Operationen) und $\frac{n!}{2}$ ungeraden (Spiegel-Operationen) enthält.

Die Gesamtheit der $\frac{n!}{2}$ geraden Substitutionen bildet eine alternierende Gruppe.

Typus der Substitution		Anzahl der geraden ungeraden Operationen	Symmetrie
Reguläres Simplex S_1 (Punkt)			
$K_1^1 = 1$		1 — 1	1 (Identität)
Reguläres Simplex S_2 (Strecke, Zweipunkt)			
$(ab) \quad K_2^2 = \frac{2!}{1 \cdot 2} = \frac{2}{2} = 1$		— 1	P (Spiegelung)
$(a)(b) \quad K_2^1 = 1$		1 — 1	
		1 + 1 = 2 = 2!	
Reguläres Simplex S_3 (Dreieck)			
$(abc) \quad K_3^3 = \frac{3!}{1 \cdot 3} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3}{3} = 2$		2 —	L_3 (Drehung)
$(ab)(c) \quad K_3^2 = \frac{3!}{1 \cdot 2} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3}{2} = 3$		— 3	P
$(a)(b)(c) \quad K_3^1 = 1$		1 — 1	
		3 + 3 = 6 = 3!	
Reguläres Simplex S_4 (Tetraeder)			
$(abcd) \quad K_4^4 = \frac{4!}{1 \cdot 4} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}{4} = 6$		— 6	P_4 (Drehspiegl.)
$(abc)(d) \quad K_4^3 = \frac{4!}{1 \cdot 3} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}{3} = 8$		8 —	L_3
$(ab)(c)(d) \quad K_4^2 = \frac{4!}{2! \cdot 2} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}{2 \cdot 2} = 6$		— 6	P
$(ab)(cd) \quad K_4^2 \times K_2^2 \times \frac{1}{2} = 6 \times 1 \times \frac{1}{2} = 3$		3 —	L_2
$(a)(b)(c)(d) \quad K_4^1 = 1$		1 — 1	
		12 + 12 = 24 = 4!	

Haben wir mehrere Zyklen, z. B. der Ordnung n, l, k ($n, l, k \geq 2$), in einer Substitution von m Buchstaben, so ist die Anzahl der ähnlichen Substitutionen

$$K = K_m^n \times K_{m-n}^l \times K_{m-n-l}^k = \frac{m!}{(m-n)! n!} \cdot \frac{(m-n)!}{(m-n-l)! l!} \cdot \frac{(m-n-l)!}{(m-n-l-k)! k!} = K_m^{n,l,k} = \frac{m!}{(m-n-l-k)! n! l! k!}.$$

Wenn einige (z. B. 3) Zyklen von gleicher Ordnung sind, so ist das Resultat erst durch 2, dann durch 3, folglich durch 3! zu dividieren, um die identischen Substitutionen wegzulassen.

$$K_m^{n, n, l, l, l} = \frac{m!}{(m - 2n - 3l)! n! l^3 2! 3!}$$

$$K_4^{2,2}(\text{oben!}) = \frac{4!}{(4 - 2 \cdot 2)! 2^2 2!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}{1 \cdot 4 \cdot 2} = 3.$$

Sechs $K_4^{2,2}$ -Substitutionen: $(ab)(c)(d)$, $(ac)(b)(d)$, $(ad)(b)(c)$, $(bc)(a)(d)$, $(bd)(a)(c)$, $(cd)(a)(b)$.

Drei $K_4^{2,2}$ -Substitutionen: $(ab)(cd)$, $(ac)(bd)$, $(ad)(bc)$, $[(bc)(ad)$, $(bd)(ac)$, $(cd)(ab)]$.

Die Anzahl der Operationen der Ordnung n dividiert durch die Anzahl der primitiven Operationen (KT, 437) derselben Ordnung n ergibt die Anzahl der Symmetrieelemente:

$$\text{für } P_4 \frac{6}{2} = 3; \text{ für } L_3 \frac{8}{2} = 4; \text{ für } P_4 \frac{6}{2} = 6; \text{ für } L_2 \frac{3}{1} = 3;$$

also die Tetraedergruppe: $3P_4 4L_3 6P_3 L_2$.

Reguläres Simplex S_5 (Fünfeck Z_5)

			gerade	unger.	Sym-
					metrie
$(abcde)$	$K_5^5 = \frac{5!}{1 \cdot 5} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5}{5} = 24$		24	—	$L_{5.5}$
$(abcd)(e)$	$K_5^4 = \frac{5!}{1 \cdot 4} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 5}{1} = 30$		—	30	P_4
$(abc)(d)(e)$	$K_5^3 = \frac{5!}{2! 3} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5}{2 \cdot 3} = 20$		20	—	L_3
$(abc)(de)$	$K_5^{3,2} = \frac{5!}{(5-3-2)! 3 \cdot 2} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 20$	—	20	—	P_3^6
$(ab)(c)(d)(e)$	$K_5^2 = \frac{5!}{3! 2} = \frac{4 \cdot 5}{2} = 10$		—	10	P
$(ab)(cd)(e)$	$K_5^{2,2} = \frac{5!}{(5-2-2)! 2^2 2!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5}{1 \cdot 4 \cdot 2} = 15$		15	—	L_2
$(a)(b)(c)(d)(e)$	$K_5^1 = 1$		1	—	1
			$60 + 60 = 120 = 5!$		

Reguläres Simplex S_6

			gerade	unger.	Symmetrie
$(abcdef)$	$K_6^6 = \frac{6!}{1 \cdot 6} = 5! = 120$	—	120	—	$P_{6.3}^6$
$(abcde)(f)$	$K_6^5 = \frac{6!}{1 \cdot 5} = 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 6 = 144$	—	144	—	$L_{5.5}$
$(abcd)(e)(f)$	$K_6^4 = \frac{6!}{2! 4} = 3 \cdot 5 \cdot 6 = 90$	—	90	—	P_4

$(abcd)(ef)$	$K_6^{4,2}$	$= \frac{6!}{1 \cdot 4 \cdot 2}$	$= 3 \cdot 5 \cdot 6$	$= 90$	—	$L_{4,2}$
$(abc)(d)(e)(f)$	K_6^3	$= \frac{6!}{3! \cdot 3}$	$= 4 \cdot 5 \cdot 2$	$= 40$	—	L_3
$(abc)(de)(f)$	$K_6^{3,2}$	$= \frac{6!}{1 \cdot 3 \cdot 2}$	$= 4 \cdot 5 \cdot 6$	$=$	120	P_3
$(abc)(def)$	$K_6^{3,3}$	$= \frac{6!}{1 \cdot 3^2 \cdot 2}$	$= 4 \cdot 5 \cdot 2$	$= 40$	—	$L_{3,3}$
$(ab)(c)(d)(e)(f)$	K_6^2	$= \frac{6!}{4! \cdot 2}$	$= 5 \cdot 3$	$=$	15	P
$(ab)(cd)(e)(f)$	$K_6^{2,2}$	$= \frac{6!}{2! \cdot 2^2 \cdot 2}$	$= 3 \cdot 5 \cdot 3$	$= 45$	—	L_2
$(ab)(cd)(ef)$	$K_6^{2,2,2}$	$= \frac{6!}{1 \cdot 2^3 \cdot 3!}$	$= 5 \cdot 3$	$=$	15	P_2
$(a)(b)(c)(d)(e)(f)$	K_6^1	$= 1$				
				1	—	1
				$360 + 360 = 720 = 6!$		
				usw.		

§ 4. Symmetriebedeutung der Substitutionen in regulären Simplex.

Vier Eckpunkte eines Tetraeders S_4 im R_3 liegen in einem Raume R_3 und nicht in einer Ebene R_2 . Im allgemeinen: n Eckpunkte eines Simplexes S_n liegen in einem Raume R_{n-1} und nicht in einem Raume R_{n-2} .

In einem regulären Dreieck S_3 abc (Fig. 1) liegt jeder Eckpunkt c im gleichen Abstand (= 1) von den Ecken a und b und folglich auf einer Normalen in der Mitte der gegenüberliegenden Strecke (im Abstand $H_3 = \sqrt{\frac{3}{4}} = \sqrt{1 - (\frac{1}{2})^2}$ von jener). Die Höhe H_n eines S_n ist gleich

$$\sqrt{1^2 - \left(\frac{n-2}{n-1} H_{n-1}\right)^2},$$

wo H_{n-1} die Höhe des Grenzsimplexes S_{n-1} . (Hier und weiter unten nimmt man die Seitenlänge oder Strecke zweier beliebiger Eckpunkte der regulären Simplexe als Einheit.) Im Tetraeder S_4 mit den Ecken a, b, c, d liegt ebenso jeder Punkt auf einer Normalen aus dem gegenüberliegenden Dreiecksmittelpunkt (im Abstand $\sqrt{\frac{1}{6}} = \sqrt{1 - (\frac{2}{3} \sqrt{\frac{3}{4}})^2}$ von jenem). Darum (wie leicht zu beweisen ist) stehen je zwei sich nicht schneidende Tetraederkanten, wie ab und cd , ad und bc , zueinander normal.

Im Fünfeck Z_5 mit den Ecken a, b, c, d, e liegt jeder Punkt auf einer Normalen aus dem gegenüberliegenden Tetraedermittelpunkte im Abstand $\sqrt{\frac{2}{5}} = \sqrt{1 - (\frac{3}{4} \sqrt{\frac{1}{6}})^2}$ von jenem und eine beliebige Kante ab steht zu den Kanten cd und de und folglich zu der durch sie bestimmten Ebene cde normal.

Im allgemeinen ist die Höhe eines Simplexes $S_n a b c d e f g h i \dots$ $\sqrt{\frac{n}{2(n-1)}}$, und es stehen alle durch verschiedene Buchstaben bestimmte und sich nicht schneidende Räume $abc, de, fghi, \dots$ zueinander ganz normal.

Bemerkung: Schieben wir jedes neues Simplex $S_3, S_4, S_5 \dots S_n$ der Reihe nach auf den n^{ten} Teil seiner Höhe ($\frac{1}{3}H_3, \frac{1}{4}H_4$ usw. Fig. 1), so fällt sein Zentrum mit dem Ursprung zusammen und man erhält die Koordinaten der S_n -Eckpunkte (s. Tabelle § 7). Die Substitution $(ab)(c)$ im regulären Dreieck abc (S_3) drückt eine Spiegelung aus, deren Reflexionsgerade parallel der Kante ab ist; der Eckpunkt c liegt im entsprechenden (zu $ab \perp$) Symmetrieelemente 1P und bleibt darum am Ort.

Ebenso entspricht einer Spiegelung $(ab)(c)(d)$ im Tetraeder $abcd$ (S_4) eine Reflexionsgerade parallel der Kante ab und als Symmetrieelement 2P eine zu ab normale Spiegelebene, welche durch c und d führt.

Im allgemeinen bedeutet eine Substitution $(a)(b)(cd)(e)(f) \dots$ eine Spiegelung im Simplex S_n (mit n Eckpunkten $a, b, c, d \dots$) mit einer Reflexionsgeraden parallel der Kante cd und zu $cd \perp$ Spiegelraum $n-2P$.

Auf analoge Weise ist die Symmetriebedeutung einer Substitution $(abc)(d)(e) \dots$ eine Drehung um 120° im regulären Simplex S_n mit der Rotations-ebene parallel der Fläche abc und mit einem Symmetrieelement $n-3L_3$, das durch die übrigen Eckpunkte $d, e, f \dots$ führt und zu abc ganz senkrecht steht.

Die Substitution $(ab)(cd)$ im Tetraeder stellt das Produkt zweier Spiegelungen (ab) und (cd) dar, deren Reflexionsgeraden ab und cd zueinander normal sind, und drückt eine Drehung L_2 zweiter Ordnung mit einer der Kanten ab und cd parallelen Rotationsebene aus, ebenso drückt $(ab)(cd)(e)(f) \dots$ eine Drehung L_2 im Simplex S_n mit einem Symmetrieelement $n-3L_2$ aus, das durch die Eckpunkte $e, f, g \dots$ führt.

Die Substitution $(abcd)$ im Tetraeder S_4 ist eine ungerade (vier Buchstaben minus ein Zykel gibt drei) und drückt folglich eine Spiegeloperation vierter Ordnung, nämlich Drehspiegelung P_4 mit dem Symmetrieelement $n-4P_4 = {}^0P_4$ aus.

Weitere Symmetrieelemente in Simplexen der mehrdimensionalen Räume können nur analytisch ohne räumliche Vorstellung bestimmt werden.

§ 5. Gerade und ungerade Substitutionen. Dekrement.

Die Substitution mit einem Zykel zweiter Ordnung $(ab)(c)(d) \dots = (ab)$ heißt Transposition.

Jede Substitution läßt sich in das Produkt von Transpositionen auf unendlich viele Arten zerlegen, z. B.:

Transpositionen	
$(abc) = (ab) \times (ac)$	2 (Dekrement)
$(abc) = (ab) \times (bc)(ac)(ab)$	4
$(abc) = (ab)(ac)(bc)(ab)(bc)(ac)$	6
$(abcd) = (ab)(ac)(ad)$	3 (Dekrement)
$(abcd) = (ab)dc)(bd)(ac)(db)$	5
$(abcd) =$	7

Dabei tritt hervor, daß einige Substitutionen, wie (abc) , sich nur in eine gerade Anzahl der Transpositionen zerlegen lassen und deshalb gerade heißen. Die anderen, wie $(abcd)$, sind dagegen ungerade.

Diese analytische Eigenschaft entspricht der Regel der Symmetrietheorie (KT, 436), daß eine gerade Anzahl der Spiegelungen $(ab)(ac) \dots$ eine Kongruenz-Operation ergibt und umgekehrt eine Kongruenz-Operation sich als eine Komposition einer beliebigen geraden Anzahl (nicht minder als ihr Rang) von Spiegelungen darstellen läßt.

Eine Spiegelungs-Operation läßt sich dagegen in das Produkt einer beliebigen ungeraden Anzahl von Spiegelungen zerlegen.

Die kleinste Anzahl der Transpositionen in einer Zerlegung heißt das Dekrement der Substitution. Dekrement eines Zyklus $(abcde) = (ab)(ac)(ad)(ae)$ ist gleich der Anzahl der Buchstaben minus eins, weil sämtliche Transpositionen ihrer Verknüpfung gegenüber minimal einem gemeinsamen Buchstaben haben sollen.

Das Dekrement d einer Substitution ist gleich der Summe der Dekremente ihrer Zyklen, z. B.:

$$(abc)(de)(ghij)$$

$d = (3 - 1) + (2 - 1) + (5 - 1) = (3 + 2 + 5) - (3)$, d. h. das Dekrement ist gleich der Anzahl der Buchstaben minus Anzahl der Zyklen, wie schon oben gezeigt worden war.

Vom Standpunkte der Symmetrietheorie läßt sich eine Drehung L_n mindestens in zwei Spiegelungen zerlegen (deren zwei Reflexionsgeraden in der Rotationsebene liegen und z. B. $\angle \alpha = \frac{\pi}{n}$ bilden).

Die Zerlegung einer Drehspiegelung enthält minimal drei Spiegelungen (darunter eine Reflexionsgerade, die zu den zwei anderen senkrecht steht), welche einen dreidimensionalen Raum bestimmen; also umgekehrt eine Substitution mit Dekrement drei, d. h. eine Operation, welche sich nicht minder als in drei Spiegelungen zerlegen läßt, ist eine Drehspiegelung im R_3 .

Das allgemeine Dekrement d ist gleich dem Typus einer Operation eines Simplexes, wie auch ihrem Raum R_d , nämlich d ist gleich dem Range r und der Anzahl der Koordinatenachsen (Dimensionalität des Raumes). Diese Regel gilt aber nicht für andere Figuren, wie dem Kubus usw.

§ 6. Mehrdimensionale Operationen.

Der Substitution $(ab)(cd)(ef)$ im S_6 entsprechen drei zueinander normale Reflexionsgeraden parallel der Kanten ab, cd, ef , d. h. hier liegt eine Drehspiegelung P_2 vor (das Symmetriezentrum); die Ordnung (o) dieser Substitution ist zwei, $o = 2$, das Dekrement $d = 6 - 3 = 3$, was Ordnung (2) und Rang (3) von P_2 bestätigt.

Ebenso bedeutet die Substitution $(abc)(def)$ mit $o = 3$, $d = r = 6 - 2 = 4$ eine Operation vierten Ranges: L_{xy}^3 , welcher zwei zueinander ganz senkrechte Rotationsebenen mit Komponentendungen $x = 3$, $y = 3$ entsprechen; $L_{xy}^3 = L_{33}^3$ (Diroation).

Ebenso bedeutet $(abcd)(efgh)$ mit $o = 4$, $d = r = 8 - 2 = 6$ eine Operation L_{xyz}^4 , welche aus zwei Drehspiegelungen P_4 , $(abcd)$ und $(efgh)$

mit zueinander ganz senkrechten Räumen R_3 zusammengesetzt ist und deshalb zwei L_4 und eine von zwei Reflexionsgeraden gebildete Drehung L_2 enthält: $L_{xyz}^4 = L_{442}^4$.

Im allgemeinen erweist sich jede polyzyklische Operation (Substitution) als eine einfache Addition (Produkt) der zueinander ganz senkrechten Komponent-Operationen der Zyklen: $(abc)(de) = |L_3|P| = P_3^6$; $(ab)(cd)(ef)(gh) = L_{22}$, $(abc)(def)(ghi) = L_{333}^3$; $(abcd)(efg) = |P_4|L_3| = P_{43}^{12}$; $(abcd)(ef) = |P_4|P| = L_{42}^4$.

$(abcde)$ -Ordnung 5; Rang 4; d. h. Dirotation L_{xy}^5 ; 5 ist das kleinste gemeinsame Vielfache von x und y , d. h. x und $y = 1$ oder 5; eins ist aber als Komponent-Ordnung unmöglich (Drehungswinkel $\alpha = \frac{2\pi}{1} = 2\pi = 0^\circ$, und $L_{51} = L_5$, eine Drehung zweiten Ranges); folglich $L_{xy}^5 = L_{55}^5$.

$(abcdef)$ -Ordnung 6; Rang 6 — 1 = 5; Dirotoreflexion P_{xy}^6 . Die Komponent-Ordnungen x und y werden hier, wie auch in allen monozyklischen Operationen, durch Potenzierung gefunden (s. KT, 438).

$$\text{I. } (P_{xy}^6)^2 = (ace)(bdf) = L_{33}; \quad \text{II. } (P_{xy}^6)^3 = (ad)(be)(cf) = P_2 = P_{21};$$

$$\text{I. } x = 3 \text{ oder } 6; y = 3, 6 \quad \text{II. } x = 2, 6; y = (1), 3;$$

$$\text{folglich } x = 6; y = 3; P_{xy}^6 = P_{63}^6.$$

In allen Fällen gibt es eine eindeutige Lösung für $x, y, z \dots$

Die Bedeutungen der Substitutionen in Symplexen:

	Rang		Rang		Rang		Rang
(a)	0 1	(13)	12 L_{13}^6	(ab)(cd)	2 L_2	(4) ²	6 L_{442}
(ab)	1 P	(14)	13 $P_{14}^{3,3}$	(ab)(cd)(ef)	3 P_2	(4) ³	9 $P_4^{3,2}$
(abc)	2 L_3	(15)	14 $L_{15}^{4,5,3}$	(2)(2)(2)(2)	4 L_{22}	(4) ⁴	12 $L_4^{4,2,2}$
(abcd)	3 P_4	(16)	15 $P_{16}^{4,8,2,4}$	(2) ⁵	5 P_{22}	(6) ²	10 $L_6^{3,2,2}$
(abcde)	4 L_{55}^5	(17)	16 L_{17}^8	(2) ⁶	6 L_{222}	(6) ³	15 $P_6^{3,3,2}$
(abcdef)	5 P_{63}^6	(18)	17 $P_{18}^{3,9,3,6,3}$	(2) ⁷	7 P_2^3	(6) ⁴	20 $L_6^{4,3,4,2}$
(7 Buchst.)	6 L_{777}	(19)	18 L_{19}^9	(2) ⁸	8 L_2^4	(8) ²	14 $L_8^{4,4,2}$
(8 „)	7 P_{884}	(20)	19 $P_{20}^{4,10,2,5,2,4}$	(2) ¹¹	11 P_2^5	(8) ³	24 $P_8^{6,3,2}$
(9 „)	8 L_9^3	(21)	20 $L_{21}^{6,7,3}$	(2) ¹²	12 L_2^6	(9) ²	16 $L_9^{6,2}$
(10 „)	9 $P_{10}^{2,5,2}$	(22)	21 $P_{22}^{5,11,5}$	(3)(3)	4 L_{33}	(10) ²	18 $L_{10}^{4,5,4,2}$
(11 „)	10 L_{11}^5	(23)	22 L_{23}^{11}	(3) ³	6 L_3^3	(11) ²	20 L_{11}^{10}
(12 „)	11 $P_{12}^{2,6,4,3}$	(24)	23 $P_{24}^{4,12,2,8,2,6,4,3}$	(3) ⁴	8 L_3^4	(12) ²	22 $L_{12}^{4,6,2,3,2,2}$

Hier bedeutet z. B. monozyklische Substitution (24) aus 24 Buchstaben eine Endekarotoreflexion mit elf Rotationen von den Komponent-Ordnungen: 24, 24, 24, 24, 12, 12, 8, 8, 6, 4, 3 und mit einer Reflexion; die Anzahl der Koordinatenachsen $2 \times 11 + 1 = 23$ gibt den Rang dieser Operation.

$$\text{I. } (Px_1 x_2 x_3 \dots x_{11})^2 = [(24)]^2 = (12)(12) = (12)^2 = L_{12}^{4,6,2,4,2,2}$$

$$\text{II. } (Px_1 \dots x_{11})^3 = (8)(8)(8) = P_8^{6,4,3,2,1} \text{ (nur zehn Rotationen).}$$

$$\text{I. Potenzierung ergibt: } \begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 & x_6 & x_7 & x_8 & x_9 & x_{10} & x_{11} \\ 24 & 24 & 24 & 24 & 12 & 12 & 8 & 8 & 3,6 & 3,6 & 4 \end{vmatrix} \begin{matrix} \text{(unbestimmt} \\ \text{nur: } x_9, x_{10}) \end{matrix}$$

$$\text{II. Potenzierung ergibt: } \begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 & x_6 & x_7 & x_8 & x_9 & x_{10} & x_{11} \\ 24 & 24 & 24 & 24 & 12 & 12 & 8 & 8 & 2,6 & (1), 3 & (x_9 = 6, x_{10} = 3) \end{vmatrix}$$

Hier ist zu bemerken, daß für mehrdimensionale Operationen neue Verschiedenartigkeiten hervortreten, so sind z. B. für L_{55}^5 vier Fälle möglich:

Potenzen der Rotationen in xy - und xt -Ebenen.

	xy 1 xt	xy 2 xt	xy 3 xt	xy 4 xt	xy 5 xt
I. Fall	72° ; 72°	144° ; 144°	216° ; 216°	288° ; 288°	0° ; 0°
II. >	72° ; 144°	144° ; 288°	216° ; 72°	288° ; 216°	0° ; 0°
III. >	72° ; 216°	144° ; 72°	216° ; 288°	288° ; 144°	0° ; 0°
IV. >	72° ; 288°	144° ; 216°	216° ; 144°	288° ; 72°	0° ; 0°

Vom Standpunkte der Substitutionstheorie ist im Fünfczelle nur der II. oder III. Fall möglich, wo jede Operation, z. B. $(abcde)$ die Drehungen um 72° und 144° (rechts oder links) enthält und sich darum an die Stelle ihrer zweiten Potenz 144° ; 288° bzw. 144° ; -72° ($acbd$) übersetzen (transformieren, s. KT, 438—441) läßt: $(abcde)\{bcda\} = (acebd)$. Im I. und IV. Fall ist dagegen eine solche Übersetzung (72° ; 72° an 144° ; 144°) unmöglich. In einem Pentagon $abcde$ kann man natürlich nicht eine Drehungsoperation um 72° statt jener um 144° setzen und dementsprechend läßt sich $+L_5$ ($abcde$) (72°) nur in ihre Reziproke (-72°) und nicht in die zweite Potenz transformieren:

$$+L_5\{P\} = (abcde)\{ae(bd)\} = (edcba) = (aedcb) = (-L_5)^4 = -L_5.$$

§ 7. Geometrische Prüfung.

Die Tabelle der Koordinaten der Eckpunkte der regulären Symplexe S_n (s. § 4).

Punkte	$x_0(S_1)$	$x_1(S_2)$	$x_2(S_3)$	$x_3(S_4)$	$x_4(S_5)$	$x_5(S_6)$	$x_6(S_7)$...	$x_{n-1}(S_n)$	
(S_1)	1	0	$-\frac{1}{\sqrt{4}}$	$-\frac{1}{\sqrt{12}}$	$-\frac{1}{\sqrt{24}}$	$-\frac{1}{\sqrt{40}}$	$-\frac{1}{\sqrt{60}}$	$-\frac{1}{\sqrt{84}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2(n-1)n}}$	$= I(nradius) =$
(S_2)	2	0	$+\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{12}}$	$-\frac{1}{\sqrt{24}}$	$-\frac{1}{\sqrt{40}}$	$-\frac{1}{\sqrt{60}}$	$-\frac{1}{\sqrt{84}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2(n-1)n}}$	$I_n = \frac{1}{n} H_n$
(S_3)	3	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{24}}$	$-\frac{1}{\sqrt{40}}$	$-\frac{1}{\sqrt{60}}$	$-\frac{1}{\sqrt{84}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2(n-1)n}}$	$\frac{1}{n} \sqrt{\frac{n}{2(n-1)}} =$
(S_4)	4	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{8}}$	$-\frac{1}{\sqrt{40}}$	$-\frac{1}{\sqrt{60}}$	$-\frac{1}{\sqrt{84}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2(n-1)n}}$	$\sqrt{\frac{1}{2(n-1)n}}.$
(S_5)	5	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{10}}$	$-\frac{1}{\sqrt{60}}$	$-\frac{1}{\sqrt{84}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2(n-1)n}}$	
(S_6)	6	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{12}}$	$-\frac{1}{\sqrt{84}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2(n-1)n}}$	
(S_7)	7	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{14}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2(n-1)n}}$	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
(S_n)	n	0	0	0	0	0	0	0	$\dots \sqrt{\frac{n-1}{2n}}$	$= U(mradius) =$

$$U_n = \frac{n-1}{n} H_n = \frac{n-1}{n} \sqrt{\frac{n}{2(n-1)}} = \sqrt{\frac{n-1}{2n}}.$$

Hier (Fig. 4) sind z. B. $-\frac{1}{\sqrt{4}}$ und $+\frac{1}{\sqrt{4}}$ bzw. $-\frac{1}{2}$ und $+\frac{1}{2}$ die Koordinaten x_1 zweier Punkte 1 und 2 einer Strecke S_2 (von der Länge = 1); $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{\sqrt{12}}$ dann $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{\sqrt{12}}$ und 0, $\frac{1}{\sqrt{6}}$ sind die Koordinaten x_1, x_2 von drei Punkten eines Dreiecks S_3 usw. Der Ursprung ist im Zentrum des Simplexes S_n .

Den Eckpunkten 1, 2, 3, 4, 5 eines Fünfecks S_5 (Z_5) entsprechen vier Koordinaten $x_1 x_2 x_3 x_4$ bzw. $xyxt$. Hier wollen wir die Koordinatenachsen $xyxt$ im vierdimensionalen Raume so drehen, daß xy und xt auf zwei Rotationsebenen einer Dirotation $L_{5,5}$ fallen (an neue Lagen $x' y'$ und $x' t'$).

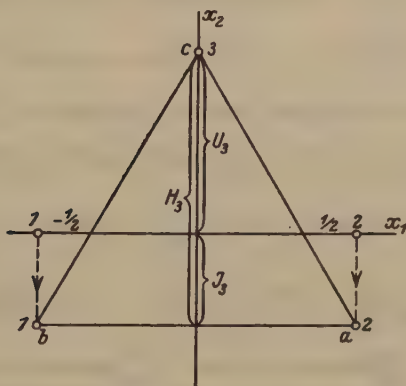


Fig. 4. Zweipunkt 1, 2 auf der x_1 -Geraden und Dreieck 1, 2, 3 auf der $x_1 x_2$ -Ebene. Die Höhe

$$H_3 = \sqrt{\frac{3}{4}}; \text{ Umradius } U_3 = \frac{2}{3} H_3 = \sqrt{\frac{2}{3}}; \text{ Inradius } I_3 = \frac{1}{3} H_3 = \frac{1}{\sqrt{12}}.$$

Zur aufeinanderfolgenden Ableitung der regulären Symplexe.

Die Matrix dieser Transformation $\|a_{ik}\|$ (i Nummern der Zeilen, k der Kolonnen = 1, 2, 3, 4) lautet:

	x	y	z	t
x'	a_{11}	a_{12}	a_{13}	a_{14}
y'	a_{21}	a_{22}	a_{23}	a_{24}
z'	a_{31}	a_{32}	a_{33}	a_{34}
t'	a_{41}	a_{42}	a_{43}	a_{44}

lautet:	x	y	z	t
x'	$\frac{1 - \sqrt{5}}{4}$	$\frac{-3 - \sqrt{5}}{4\sqrt{3}}$	$\frac{-3 - \sqrt{5}}{4\sqrt{6}}$	$\frac{\sqrt{5} - 1}{4\sqrt{2}}$
y'	$\frac{s}{4\sqrt{5}}$	$\frac{2d - s}{4\sqrt{15}}$	$\frac{-4d - s}{4\sqrt{30}}$	$\frac{-s}{4\sqrt{2}}$
z'	$\frac{-1 - \sqrt{5}}{4}$	$\frac{3 - \sqrt{5}}{4\sqrt{3}}$	$\frac{3 - \sqrt{5}}{4\sqrt{6}}$	$\frac{-1 - \sqrt{5}}{4\sqrt{2}}$
t'	$\frac{-d}{4\sqrt{5}}$	$\frac{2s + d}{4\sqrt{15}}$	$\frac{d - 4s}{4\sqrt{30}}$	$\frac{d}{4\sqrt{2}}$

wo $s = \sqrt{10 + 2\sqrt{5}}$, $d = \sqrt{10 - 2\sqrt{5}}$.

Die 16 Größen a_{ik} sind die Cosinuswerte der sechzehn von den alten $xyzt$ und neuen $x'y'z't'$ Koordinatenachsen gebildeten Winkel, z. B.

$$a_{11} = \cos xx' = \frac{1 - \sqrt{5}}{4} = -\frac{1,236068}{4} = -0,309017 = \cos 108^\circ$$

Zwischen den $n^2 = 4^2 = 16$ Größen a_{ik} bestehen $n(4)$ Relationen

$$\sum_i a_{ik}^2 = 1, \text{ bzw. } \sum_k a_{ik}^2 = 1, \text{ z. B. (3. Zeile):}$$

$$a_{31}^2 + a_{32}^2 + a_{33}^2 + a_{34}^2 = \frac{1}{16 \cdot 6} (50 + 46) = 1$$

und

$$C_n^2 = \frac{n}{(n-2)! \cdot 2} = \frac{n(n-1)}{2}, \text{ d. h. } \frac{4 \cdot 3}{2} = 6 \text{ Relationen}$$

$$\sum_k a_{ik} a_{jk} = 0, \text{ bzw. } \sum_i a_{ik} a_{il} = 0$$

z. B. (Produkte der 2. und 4. Zeile):

$$a_{21} a_{41} + a_{22} a_{42} + a_{23} a_{43} + a_{24} a_{44} = \frac{1}{16 \cdot 30} (-6 + 6 + 15 - 15) sd = 0.$$

Die neuen Koordinaten $x' y' z' t'$ eines Eckpunktes findet man mittels der Matrix $\|a_{ik}\|$ nach den Formeln:

$$x' = a_{11} x + a_{12} y + a_{13} z + a_{14} t$$

$$y' = a_{21} x + a_{22} y + a_{23} z + a_{24} t \text{ usw.,}$$

wo $xyzt$ die alten Koordinaten desselben Eckpunktes aus der Tabelle sind.

Z. B. für Eckpunkt 4

$$\left(xyzt = 0, 0, \sqrt{\frac{3}{8}}, \frac{-1}{\sqrt{40}} \right)$$

$$\begin{aligned} x' &= \frac{-1 - \sqrt{5}}{4} \cdot 0 + \frac{3 - \sqrt{5}}{4\sqrt{3}} \cdot 0 + \frac{3 - \sqrt{5}}{4\sqrt{6}} \sqrt{\frac{3}{8}} \\ &\quad + \frac{-1 - \sqrt{5}}{4\sqrt{2}} \cdot \frac{-1}{\sqrt{40}} = \frac{4\sqrt{5} - 4}{16\sqrt{5}} = \frac{\sqrt{5} - 1}{4\sqrt{5}} \end{aligned}$$

Die neuen Koordinaten der 5 Eckpunkte des $Z_5(S_5)$.

Punkt	Exakte				Annähernde				
	x'	y'	x''	t'	x'	y'	x''	t'	
1	$4b$	0	$4b$	0	0,45	0	0,45	0	1
2	$(\sqrt{5}-1)b$	sb	$(-\sqrt{5}-1)b$	$-db$	0,14	0,43	0,36	0,26	2
3	$(-\sqrt{5}-1)b$	db	$(\sqrt{5}-1)b$	sb	0,36	0,26	0,14	0,43	3
4	$(-\sqrt{5}-1)b$	$-db$	$(\sqrt{5}-1)b$	$-sb$	0,36	0,26	0,14	0,43	4
5	$(\sqrt{5}-1)b$	$-sb$	$(-\sqrt{5}-1)b$	db	0,14	0,43	0,36	0,26	5

wo $b = \frac{1}{4\sqrt{5}}$, $s = \sqrt{10 + 2\sqrt{5}}$, $d = \sqrt{10 - 2\sqrt{5}}$.

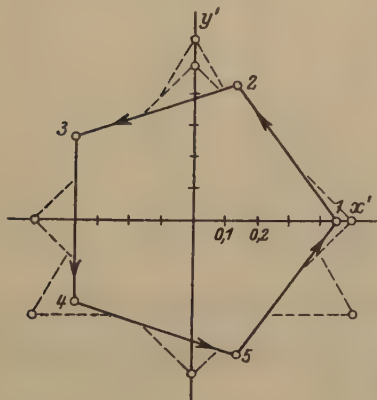


Fig. 2.

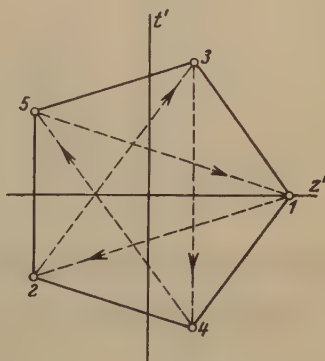


Fig. 3.

Fig. 2 und 3. Die Projektionen von fünf Punkten 1, 2, 3, 4, 5 des Fünfecks $S_5(Z_5)$ auf zwei Rotationsebenen einer Dirotation $L_{5/5}$.

Wir erhalten somit die exakten Koordinatenwerte der Eckpunkte zweier regulären Fünfecke in $x'y'$ und $x''t'$ Ebenen (Fig. 2 und 3) vom Umradius

$$U' = 4b = \frac{1}{\sqrt{5}} = \sqrt{0,2} = 0,4472136 = \sim 0,45.$$

Die Formel der Kreisteilungsgleichung $x^5 = 1$:

$$\sqrt[5]{1} = x_k = e^{\frac{2k\pi i}{5}} = \cos \frac{2k\pi}{5} + i \sin \frac{2k\pi}{5} \quad (k = 0, 1, 2, 3, 4)$$

ergibt dieselben Werte ohne Faktor $\sqrt{0,2}$ (d. h. bei $U = 1$).

Die Reihenfolge der Punkte auf den $x'y'$ - und $x''t'$ -Ebenen (Fig. 2, 3) zeigt, daß Dirotation ($1 \rightarrow 2$) $L_{5/5}$ den Eckpunkt 1 um 72° parallel zur $x'y'$ -Ebene, dann um 144° parallel zur $x''t'$ -Ebene an Stelle des Eckpunktes 2 des Symplexes Z_5 dreht, wie es oben (§ 6) nachgewiesen wurde.

Ebenso entsprechen den Eckpunkten 1, 2, 3, 4, 5, 6 eines Symplexes S_6 fünf Koordinaten $x_1 x_2 x_3 x_4 x_5$ bzw. $xyztu$.

Drehen wir die fünf Koordinatenachsen im fünfdimensionalen Raume so, daß xy - und xt -Achsen auf zwei Rotationsebenen einer Dirotoreflexion $P_{8,3}$ fallen und die fünfte u -Achse auf Reflexionsgerade fällt, so erhalten die sechs Eckpunkte des S_6 die $x'y'$ -Koordinatenwerte, welche in der $x'y'$ -Ebene ein reguläres Dreieck bilden, indem die $x't'$ -Werte in $x't'$ -Ebene ein Hexagon bilden und die u' -Werte der 1, 2, 3, 4, 5, 6 Punkte ihr Vorzeichen nacheinander wechseln und auf u' -Achse einen Zweipunkt andeuten.

Die Transformationsmatrix besteht aus $5^2 = 25$ Größen:

	x	y	z	t	u
x'	$\frac{-1}{\sqrt{8}}$	$\sqrt{\frac{3}{8}}$	0	$\frac{-1}{\sqrt{5}}$	$\sqrt{\frac{3}{10}}$
y'	$-\sqrt{\frac{3}{8}}$	$\frac{-1}{\sqrt{8}}$	$\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{10}}$	$\frac{-1}{\sqrt{10}}$
z'	$\frac{-1}{\sqrt{24}}$	$\frac{-5}{6\sqrt{2}}$	$\frac{-2}{3}$	$\frac{1}{\sqrt{15}}$	$\frac{1}{\sqrt{10}}$
t'	$\frac{1}{\sqrt{8}}$	$\frac{1}{\sqrt{24}}$	$\frac{-1}{\sqrt{12}}$	$\frac{3}{\sqrt{20}}$	$-\sqrt{\frac{3}{10}}$
u'	$\frac{-1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\sqrt{\frac{2}{15}}$	$-\frac{1}{\sqrt{5}}$

Dazu gelten 5 Relationen: $\sum_i a_{ik}^2 = 1$, bzw. $\sum_k a_{ik}^2 = 1$ und

$$\frac{5(5-1)}{2} = 10 \text{ Relationen } \sum_k a_{ik} a_{jk} = 0, \text{ bzw. } \sum_i a_{ik} a_{il} = 0.$$

Aus den Formeln

$$x' = a_{11} x + a_{12} y + a_{13} z + a_{14} t + a_{15} u \text{ usw.}$$

erhält man die neuen Koordinatenwerte $x' y' z' t' u'$ für sechs Eckpunkte S_6 :

	x'	y'	z'	t'	u'
1 Punkt	0	a	a	0	$\frac{a}{\sqrt{2}}$
2 "	$-\frac{\sqrt{3}}{2}a$	$-\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$	$\frac{\sqrt{3}}{2}a$	$-\frac{a}{\sqrt{2}}$
3 "	$\frac{\sqrt{3}}{2}a$	$-\frac{1}{2}a$	$-\frac{1}{2}a$	$\frac{\sqrt{3}}{2}a$	$\frac{a}{\sqrt{2}}$
4 "	0	a	$-a$	0	$-\frac{a}{\sqrt{2}}$
5 "	$-\frac{\sqrt{3}}{2}a$	$-\frac{1}{2}a$	$-\frac{1}{2}a$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}a$	$\frac{a}{\sqrt{2}}$
6 "	$\frac{\sqrt{3}}{2}a$	$-\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}a$	$-\frac{a}{\sqrt{2}}$

wo $a = U' = \frac{1}{\sqrt{6}}$; im allgemeinen ist der Umradius (U') eines n -Ecks auf der Rotationsebene eines Simplexes S_n gleich $\frac{1}{\sqrt{n}}$, d. h. für $S_3, S_4 \dots$ $U' = \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{4}}, \dots$ usw. (U' darf nicht mit dem Umradius U des Simplexes S_n verwechselt werden). $\sqrt[3]{1}$ (wie oben) ergibt bekanntlich für ein Dreieck die Koordinaten:

$$0, 1 \left| -\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right| \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}; \sqrt[6]{1} \text{ ergibt } 0, 1 \left| \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \pm \frac{1}{2} \right|.$$

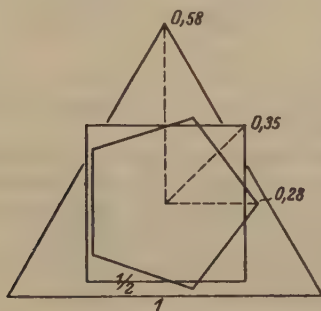


Fig. 4. Schnitte des Dreiecks, Tetraeders und Fünfecks durch eine Ebene: reguläres Dreieck, Viereck und Fünfeck mit ihren Umradien: $U_3 = \sqrt{\frac{1}{6}} = 0,58$; $r_4 = \frac{1}{\sqrt{4}} = 0,35$; $r_5 = \frac{5 - \sqrt{5}}{10} = 0,28$.

Die Transformationsmatrix läßt sich mittels Angabe etwa einer Hälfte der vermutlichen neuen Koordinatenwerte mit unbestimmtem Umradius U' berechnen.

Hier ist zu bemerken, daß einige Substitutionen (s. SAS I) in anderen regulären Figuren (Kubus usw.) natürlich andere Symmetriebedeutungen derselben Ordnung, aber in niedrigeren Rängen bekommen, z. B. ist $(abcd)$ in einem Quadrat nicht P_4 aber L_4 , $(abcde)$ in einem Pentagon nicht L_{55} sondern L_5 .

Es ist überdies möglich zu beweisen, daß jede reguläre Figur mit n Grenzräumen einen Schnitt von einem Simplex S_n darstellt; z. B. Schnitte von S_4 und S_5 durch eine Ebene in Richtung der Rotationsebene ergeben Quadrat und Pentagon (Fig. 4).

§ 8. Zusammenfassung.

Sind $a, b, c, d \dots k$ die n Eckpunkte (oder n deren entsprechende Grenzräume) eines regulären Simplexes S_n im $n - 1$ dimensionalen Raume R_{n-1} , so bedeutet jede Substitution aus n Buchstaben eine gewisse Umstellung der n Eckpunkte, d. h. eine Operation von S_n , z. B. $(abcde)(fghi)(jkl)(mno) = (5)(4)(3)(2)(1) = |L_{55}|P_4|L_3|P|1| = L_{55432}^{60}$ ist eine Pentarotation der sechzigsten Ordnung mit fünf Komponent-Drehungen der 5, 5, 4, 3 und zwei Komponent-Ordnungen, deren fünf sich im Zentrum (Ursprung) schneidende

Rotationsebenen zueinander ganz normal sind, eines 45 eckigen Simplexes S_{15} im vierzehndimensionalen Raum R_{14} mit einem vierdimensionalen Raum R_{14} , als Symmetrieelement ${}^4L_{55432}^{60}$.

Der Rang dieser Operation ist: $5 \text{ (Rotationen)} \times 2 \text{ (Koordinatenachsen)} = 10$, d. h. im allgemeinen ist eine solche Operation schon im R_{10} möglich mit einem Punkte (R_0) ${}^0L_{53432}^{60}$, als Symmetrieelement.

Im S_{15} steht das Symmetrieelement ${}^4L^{60}$ auf dem Operationsraum R_{10} ganz normal.

Die Anzahl K der sämtlichen Operationen $\overbrace{(n)(n) \dots (n)}^a \overbrace{(l) \dots (l)}^b (p) \dots$, (wo $n, l, p \geq 2$) bzw. $(n)^a (l)^b (p) \dots$ in S_m ergibt die Formel:

$$K_m^{n^a l^b p \dots} = \frac{m!}{(m - an - bl - p - \dots)! n^a l^b p \dots a! b! \dots} {}^1$$

z. B. für L^{60} im S_{15}

$$K_{15}^{5,4,3,2} = \frac{15!}{(15 - 5 - 4 - 3 - 2)! 5! 4! 3! 2!} = \frac{15!}{5!} = 6 \cdot 7 \cdot 8 \cdot 9 \cdot 10 \cdot 11 \cdot 12 \cdot 13 \cdot 14 \cdot 15.$$

Wenn die Koordinatenachsen eines S_m zu je zweien in den Rotationsebenen usw. einer Symmetriecooperation des S_m liegen, so bilden die Koordinatenwerte der Simplexpunkte, d. h. deren Projektionen, auf jeder Rotationsebene ein reguläres n -Eck, entsprechend der Komponent-Ordnung n auf derselben Ebene. Es ist möglich somit die volle Symmetriegruppe eines beliebigen regulären Simplexes analytisch aufzufinden.

Moskau [Bergakademie], Institut der Nichteisenmetalle,
Kabinett der Kristallographie. 5. Mai 1930.

Eingegangen den 17. Mai 1930.

Über den Kristallbau des Eisensilizides $FeSi$.

Von F. Weber und H. Möller.

(Mitt. aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf.)

In einer Untersuchung über das System $FeSi$ hat G. Phragmén²⁾ bereits Angaben über die Struktur des Silizides $FeSi$ gemacht (kubischer Elementarkörper, Inhalt $4 FeSi$, $a_0 = 4,48 \text{ \AA}$; bildlich dargestellt wurde eine Atom-anordnung der Raumgruppe T^4 mit Fe und Si in $\{u u u\} [\{u + \frac{1}{2} \bar{u} + \frac{1}{2} \bar{u}\} [\{u + \frac{1}{2} \bar{u} + \frac{1}{2} \bar{u}\} [\{u + \frac{1}{2} \bar{u} + \frac{1}{2} \bar{u}\}]]]$, $u_{Fe} \sim \frac{1}{8}$, $u_{Si} \sim \frac{5}{8}$). Dabei wurden jedoch keinerlei Belege mitgeteilt, die erkennen ließen, mit welcher Sicherheit und Eindeutigkeit Raumgruppe und Atomlagen bestimmt waren. Nachdem nunmehr in anderem Zusammenhange eine zuverlässige Kenntnis der Struktur der Eisensilizide notwendig wurde, erschien es unumgänglich, die Phragmén-sche Bestimmung noch einmal nachzuprüfen.

Die Verbindung wurde durch Zusammenschmelzen von 33,0 g Armcoeisen und 17,0 g Silizium in einem Pythagorastiegel hergestellt. Der Siliziumgehalt wurde analytisch nachgeprüft und lag mit 54 Atomprozent etwas höher als der theoretischen Zusammensetzung entspricht. Nachdem jedoch durch die

¹⁾ $(m - an - bl - p)$ ist die Anzahl der einzelnen Zyklen; vgl. Speiser, Theorie der Gruppen. ²⁾ G. Phragmén, Jern. Ann. 107, 424. 1923.

Zahlentafel 1.

Beobachteter Linienabstand mm	Intensität	$\sin^2 \theta$		Deutung	
		beobachtet	berechnet	Indizes	strahl. Subst.
36,158	m.	0,0930	0,0937	(110) α	<i>FeSi</i>
44,602	m.	1406	1406	(111) α	<i>FeSi</i>
46,440	s.s.	1519	1544	(200) β	<i>FeSi</i>
50,268	s.	1769	1782	(111) β	<i>Cu</i>
51,784	s.	1873	1874	(200) α	<i>FeSi</i>
52,694	m.	1935	1926	(210) β	<i>FeSi</i>
55,937	st.	2166	2168	(111) α	<i>Cu</i>
58,306	s.s.st.	2341	{ 2341 2343	(211) β (210) α	<i>FeSi</i> <i>FeSi</i>
64,408	s.st.	2810	2812	(211) α	<i>FeSi</i>
65,424	m.	2891	2891	(200) α	<i>Cu</i>
81,285	s.	4225	{ 4217 4236	{ (300) α (221) α	<i>FeSi</i>
86,589	s.s.	4689	4686	(311) β	<i>FeSi</i>
94,966	m.	5164	5155	(310) α	<i>FeSi</i>
94,660	s.s.	5401	5392	(311) α	<i>FeSi</i>
97,291	s.s.	5632	5623	(321) β	<i>FeSi</i>
99,086	m.	5788	5782	(222) α	<i>FeSi</i>
102,664	m.	6098	6092	(220) α	<i>Cu</i>
108,258	s.st.	6574	{ 6547 6561	{ (322) α (410) β	<i>FeSi</i>
119,934	st.	7510	7498	(321) α	<i>FeSi</i>
126,062	s.st.	7962	{ 7950 7966	{ (400) α (311) α	<i>FeSi</i> <i>Cu</i>
133,128	st.	8438	8435	{ (322) α (410) β	<i>FeSi</i>
136,865	m.	8671	8673	{ (330) α (411) β	<i>FeSi</i>
140,907	s.st.	8902	8903	(222) α	<i>Cu</i>
				(331) α	<i>FeSi</i>

zahlreichen neuen Arbeiten über das Zustandsdiagramm der Eisen-Silizium-Legierungen¹⁾ als sichergestellt gelten kann, daß das Silizid *FeSi* kein Lösungsvermögen für Silizium im Überschuß besitzt, dürfte diese Abweichung als vollkommen unschädlich anzusehen sein.

Die Röntgendiagramme wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren mit *Fe*-Strahlung hergestellt, wobei dem Präparat zur genauen Bestimmung der Gitterdimensionen Kupferpulver als Vergleichssubstanz beigemischt war. Für die Bestimmung der Interferenzintensitäten wurden Aufnahmen ohne Vergleichs-

1) F. Körber, Z. Elektrochem. **32**, 374. 1926. — J. L. Haughton, J. Iron Inst. Maiversammlung 1930. Vorabdruck.

substanz hergestellt, bei denen die Absorption im Präparat durch Verdünnung mit Kollolith auf einen zweckmäßigen Wert ($r/d_e = 2$)¹⁾ herabgesetzt war. Die Vermessung der Aufnahmen erfolgte an einem Zeiss-Komparator.

4. Bestimmung des Translationsgitter. Die Auswertung ergab ein einfaches kubisches Translationsgitter Γ_c mit einer Würfelkante $a_w = 4,467 \pm 0,004$ Å. Das Vermessungsergebnis sowie die beobachteten und berechneten Werte $\sin^2 \vartheta$ sind in Zahlentafel 4 zusammengestellt.

Mit $a_w = 4,467$ und der Dichte $s = 6,21$ folgt ein Inhalt von 4 $FeSi$ für den Elementarwürfel.

2. Bestimmung der Raumgruppe und der Atomlagen. Sämtliche Eisen- und Siliziumatome müssen unter sich gleichwertig sein, da die Annahme von ungleichwertigen Atomen in ein- und dreizähligen Punktlagen auf flächenzentrierte Gitter führt, die nach der beobachteten Intensitätsverteilung unmöglich sind. Demnach können von den Raumgruppen mit einfachem kubischen Translationsgitter sofort T_h^1 , T_d^4 , O^1 , O_h^1 , O_h^2 und O_h^3 ausgeschlossen werden, weil sie keine vierzähligen Punktlagen enthalten. Ferner sind unmöglich die Raumgruppen T_h^2 , T_h^6 , O^2 und O_h^4 weil ihre vierzähligen Punktlagen flächenzentrierten Gittern entsprechen. Zu diskutieren sind danach noch die Raumgruppen T^1 und T_d^1 mit der Punktlage 4a nach Wyckoff²⁾, T^4 mit der Punktlage 4f, sowie O^6 und O^7 mit Punktlagen, die als Sonderfälle der Punktlage 4f aufgefaßt werden können.

Die Berechnung der Strukturamplituden für Fe und Si in Punktlage 4a ($[u u u]$ $[\bar{u} \bar{u} \bar{u}]$ $[\bar{u} u \bar{u}]$ $[\bar{u} \bar{u} u]$) zeigte, daß mit dieser Atomanordnung stets grobe Widersprüche zu der beobachteten Intensitätsverteilung erhalten werden, so daß auch die Raumgruppen T^1 und T_d^1 streng auszuschließen sind.

Eine gute Wiedergabe der Intensitätsverteilung erreicht man nur mit Fe und Si in Punktlage 4f ($[u u u]$ $[u + \frac{1}{2} \bar{u} + \frac{1}{2} \bar{u}]$ $[\bar{u} u + \frac{1}{2} \bar{u} + \frac{1}{2}]$ $[\bar{u} + \frac{1}{2} \bar{u} u + \frac{1}{2}]$) mit $u_{Fe} = 0,4340 \pm 0,0020$, $u_{Si} = 0,8445 \pm 0,0020$. Damit ist auch die Raumgruppe eindeutig zu T^4 bestimmt, da die bisher nicht ausgeschlossenen Raumgruppen O^6 und O^7 für u nur die Werte $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$ und $\frac{7}{8}$ zulassen, also nicht die beobachtete Intensitätsverteilung liefern können. In Zahlentafel 2 sind beobachtete und berechnete Intensitäten für einige Werte der Parameter u_{Fe} und u_{Si} in Raumgruppe T^4 zusammengestellt. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$J_{hkl} = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta_{hkl}}{\sin^2 \vartheta_{hkl} \cos \vartheta_{hkl}} \cdot \frac{z_{hkl}}{h^2 + k^2 + l^2} \cdot A_{hkl} \cdot \left| \sum_n \psi_n e^{2\pi i(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2.$$

Der Beiwert A_{hkl} berücksichtigt den Einfluß der Absorption im Präparat. Sein Wert wurde der Tabelle bei H. Möller und A. Reis (a. a. O., S. 438) entnommen.

3. Erörterung des Kristallbaues. Die Berechnung der Atomabstände aus $a_w = 4,467$, $u_{Fe} = 0,4340$, $u_{Si} = 0,8445$ ergibt folgende Werte: kleinster Abstand $Fe-Fe$ 2,74 Å, kleinster Abstand $Si-Si$ 2,76 Å. Jedes Atom der einen Art hat von der anderen Art einen Nachbarn im Abstand 2,24 Å, drei Nachbarn im Abstand 2,34 Å und drei Nachbarn im Abstand 2,52 Å. Es hat also jedes Atom nur einen nächsten Nachbarn der anderen Art;

¹⁾ Vgl. H. Möller und A. Reis, Z. physikal. Ch. (A), 139, 425. 1928.

²⁾ R. W. G. Wyckoff, The analytical expression of the results of the theory of space groups. II. edition; Carnegie Inst. (1930).

Zahlentafel 2.

$\{h k l\}$	Beobachtete Intensitäts- verteilung	Berechnete Intensitätsverteilung für			
		$u = 0,4340$ $v = 0,8445$	$u = 0,4350$ $v = 0,8484$	$u = 0,4350$ $v = 0,8469$	$u = 0,4340$ $v = 0,8434$
$\{220\} \alpha$	0	3	3	4	4
$\{340\} \alpha$	4	32	34	32	41
$\{222\} \alpha$	2	44	44	44	46
$\{224\} \alpha$					
$\{344\} \beta$	4	74	79	73	70
$\{200\} \alpha$	4	64	72	63	54
$\{322\} \alpha$					
$\{440\} \alpha$	4	64	70	64	58
$\{330\} \alpha$					
$\{444\} \alpha$	6	423	447	447	424
$\{320\} \alpha$	6	416	440	420	422
$\{344\} \alpha$	7	457	457	455	464
$\{400\} \alpha$	8	204	493	206	203
$\{444\} \alpha$	9	229	210	223	230
$\{440\} \alpha$	10	254	253	247	256
$\{334\} \alpha$	11	375	378	376	360
$\{324\} \alpha$					
$\{322\} \beta$	14	479	547	400	509
$\{440\} \beta$					
$\{244\} \alpha$	15	642	622	637	632
$\{240\} \alpha$					
$\{244\} \beta$	20	4390	4460	4390	4390

die Struktur des Eisensilizides $FeSi$ kann danach als ein Molekülgitter von $FeSi$ -Molekülen angesprochen werden. Die gitteraufbauenden Kräfte sind im Symmetriegerüst symbolisiert durch drei aufeinander senkrechte, sich kreuzende Scharen von zweizähligen Schraubenachsen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Helmholtz-Gesellschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 7. August 1930.

Über Boleit, Pseudoboleit und Cumengeit.

Bemerkung zu zwei Abhandlungen von G. Friedel¹⁾ bzw. R. Hocart²⁾
über den gleichen Gegenstand.

Von B. Goßner in München.

Zwischen einer früheren Untersuchung von M. Arm und mir über diese Mineralien und dem Inhalt der beiden genannten Abhandlungen bestehen wesentliche Unterschiede. Im Folgenden sei hierzu kurz Stellung genommen.

1) Diese Zeitschr. 73, 447. 1930. 2) Diese Zeitschr. 74, 20. 1930.

Die Gitterkonstanten von Cunnengeit sollen $a = 14,9 \text{ \AA}$ und $c = 24,15 \text{ \AA}$ sein. Wir fanden die Werte 15,17 bzw. 24,71. Die letzteren sind nicht aus Schichtlinien, sondern aus Reflexen von (110) und (001) abgeleitet. Die Messungen an den Filmen sind jetzt wiederholt und dazu von dritter Seite nachgeprüft worden. Das Ergebnis ist mit unseren ersten Angaben in voller Übereinstimmung.

Leider bin ich nicht in der Lage, die gleiche bestimmte Aussage bezüglich der Dichte des Boleites zu machen. Neue Bestimmungen ergaben zunächst wieder $s = 5,18$, wenn so wie früher verfahren wurde, wobei die Wägung zwei Stunden nach Einbringen der Kristalle in das Pyknometer vorgenommen wurde. Es stellte sich aber heraus, daß später das Gewicht sich weiterhin änderte. Wir müssen wohl den schließlich erreichten Wert $s = 5,05 - 5,06$ als den richtigen ansehen. Auffallend ist dabei, daß die Konstanz des Gewichtes sich so langsam einstellt, wenn im Pyknometer Kristalle und Wasser sich befinden, während das Gefäß mit Wasser allein alsbald das zugehörige Gewicht aufweist.

Wir haben ferner den Boleit als kubisch bezeichnet und der Translationsgruppe Γ_c zugeordnet. Zur Begründung dienten Drehspektrogramme für eine größere Zahl von Richtungen und der Befund der Reflexion der Flächen (100), (110), (111). Die große Summe von einzelnen Bestimmungen stimmte vollkommen zu den aufgestellten Behauptungen. Die vorliegenden Grundlagen selbst scheinen auch nicht angezweifelt zu werden. Die Meinungsverschiedenheit beginnt offenbar erst bei der Deutung, indem dem vorliegenden röntgenometrischen Befund nicht hinreichende Beweiskraft zuerkannt wird.

Herr Hocart hat weniger Aufnahmen, nur solche mit den Kanten des wirklichen oder scheinbaren Würfels als Drehungsachsen, gemacht. Dabei erscheint tatsächlich auf gewissen Filmen eine vergrößerte Schichtlinienzahl, entsprechend einer Vervielfachung des Parameters gegenüber unserem Befund. Diese Verschiedenheit der Filme beruht nicht auf experimentellen Ursachen. Es sei festgestellt, daß bei unseren Aufnahmen fast genau die gleichen Bedingungen der Spannung und Stromstärke bestanden, bei ungefähr gleicher, in vielen Fällen aber auch mehrfach so langer Dauer der Bestrahlung und bei einem großen Schwenkwinkel von 42° . Wir haben außerdem jede einzelne Würfelfläche (100), (010) und (001) als Grundfläche bei dem Schwenkverfahren, mit der zugehörigen Kante als Drehungsachse, untersucht, und so eine größere Zahl von Filmen für die verschiedenen Würfelkanten erhalten. In keinem Falle stellten sich die fraglichen zusätzlichen Schichtlinien oder weitere Reflexe auf der zugehörigen Nullschichtlinie ein. Wir wollen dieser Tatsache aber kein besonderes Gewicht zugunsten unserer Auffassung beilegen.

Hätten wir früher Filme solcher Art mit der größeren Zahl von Schichtlinien zu beurteilen gehabt, dann hätten wir uns ohne Zaudern auch für den größeren Parameter entschieden. Das ist auch wiederholt geschehen, so beim Anigmatit. Gerade bei diesem Silikat wurde zuerst trotz mannigfacher, schwerwiegender Bedenken die Entscheidung unter Berücksichtigung aller, auch der nur schwach entwickelten Schichtlinien getroffen. Es fanden sich dann weiter Fälle, wo sich Bedenken bezüglich der Bewertung von Schichtlinien ergaben. In einer Abhandlung über den Kaliophilat¹⁾ ist dann die Frage der Bewertung gewisser schwach entwickelter Schichtlinien, zunächst bei komplex gebauten

1) Diese Zeitschr. 73, 187. 1930.

Kristallen, eingehender behandelt worden, worauf hier verwiesen sei. Wir glauben diese Überlegungen auch auf den vorliegenden Fall anwenden zu können, beim Boleit sowohl, wo das angestrebte kubische Gitter in den von uns untersuchten Kristallen tatsächlich erreicht ist, wie auch beim Pseudo-boleit, wo größere Störungen im Bau des sonst gleichartigen Gitters vorliegen.

Eingegangen den 19. August 1930.

Mitteilung der Schriftleitung der Referatenteile der Zeitschrift für Kristallographie.

Die engere Zusammenarbeit, welche die Redaktionen der Zeitschrift für Kristallographie und der Tschermakschen Mineralogischen Mitteilungen vom heutigen Zeitpunkte an eingegangen sind, veranlaßt auch den Schriftleiter des Referatenteils der erstgenannten Zeitschrift, eine Erweiterung des bisherigen Berichterstattungswesens auf die Ziele und Zwecke beider Zeitschriften anzukünden. Es ist beabsichtigt, in der bisher bewährten, völlig zwanglosen Weise über alle Hauptgebiete nicht nur der Kristallographie und Mineralogie zu berichten, sondern auch nunmehr über die Stoffe der speziellen Mineralogie, der Lagerstättenlehre und der Petrographie. Es erscheint zweckmäßig, an der bisher eingeschlagenen Richtlinie bei den Referaten der Zeitschrift für Kristallographie festzuhalten, die Tschermakschen Mitteilungen aber mit einem neuen Referatenorgan zu ergänzen, welches die genannten speziellen Gebiete abhandeln wird. Die Disposition des ganzen Gebietes unserer künftigen Berichterstattung stellt sich dann folgendermaßen dar:

- A. Geometrische Kristallographie des Kontinuums.
- B. Geometrische Strukturlehre.
- C. Spezielle Strukturuntersuchungen.
- D. Kristallphysik vom strukturellen Standpunkt.
- E. Phänomenologische Kristallphysik.
- F. Kristallwachstum und -auflösung.
- G. Kristallmorphologie und ihre Beziehung zur Struktur.
- H. Allgemeine Kristallchemie.
- I. Physik und physikalische Chemie der Metalle.
- K. Physikalische Chemie mineralbildender Systeme.
- L. Geochemie.
- M. Anwendung mineralogisch-petrographischer Forschung in der Technik.
- N. Mineralogische Datensammlung.
- O. Datensammlung der gesteinsbildenden Mineralien.
- P. Regionale Petrographie und Petrotektonik.
- Q. Lagerstätten und Paragenesen.
- S. Sedimentpetrographie.
- T. Gefüge.

Im Referatenteil der Zeitschrift für Kristallographie (Abteilung A) erscheinen nunmehr die Gebiete A—I; in dem entsprechenden Teil der Tschermakschen Mitteilungen (Abteilung B) werden abgedruckt die Gebiete K—T. Beide Referatenteile werden in zwanglosen Bänden zusammengefaßt werden, deren Einzelteile mit ausführlichen Autoren- und Schlagwort-Verzeichnissen versehen sind.

Berlin-Dahlem, im Juli 1930.

W. Eitel.

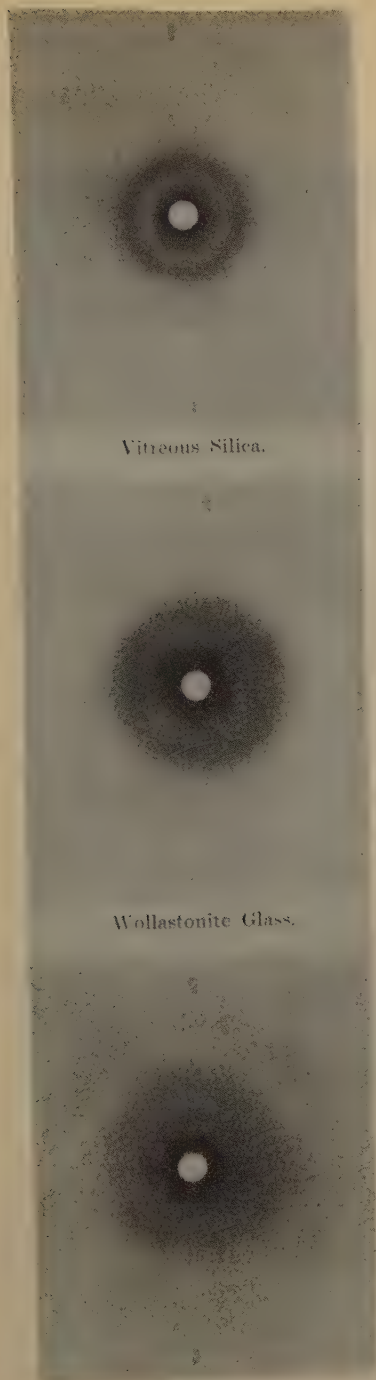
Bücherbesprechungen.

Wilhelm Eitel, Die Physikalische Chemie der Silikate. Leipzig, Leop. Voss 1929. (XI und 552 Seiten, 459 Abbildungen im Text und eine Tafel.) Preis geh. RM. 60,— geb. RM. 63,—.

Im Gegensatz zu dem bekannten, vom gleichen Verfasser in zweiter Auflage besorgten Werk von H. E. Boeke (»Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie«), das im wesentlichen die den Mineralogen und Petrographen interessierenden Probleme behandelt, wird hier das Ziel in einer tieferen Durchdringung des gesamten Gebietes der Chemie und Physik der Silikate erblickt. Es soll einerseits der reiche Erfahrungsschatz der Silikatindustrien herbeigezogen werden, anderseits sollen aber auch die von mineralogisch-petrographischen Problemstellungen aus gewonnenen Ergebnisse verwendet werden und es soll gezeigt werden, was ein mineralogisch und petrographisch geschulter Chemiker oder Ingenieur zur Lösung der Probleme der Silikatchemie beitragen kann. Daß ein solches Vorgehen für beide Richtungen nur von größtem Gewinn sein kann, steht wohl außer Frage, besonders, wenn, wie im vorliegenden Falle, der Verfasser nach beiden Seiten hin über große Erfahrung verfügt und wenn, wie dies geschehen ist, eine große und sehr vollständige Literatur herangezogen wird. Diese Vereinigung zweier verschiedener Standpunkte bringt natürlich neben den Vorteilen auch erhebliche Nachteile für die Darstellung und Auswahl des zu behandelnden Stoffes mit sich. So fand es Verf. z. B. für angebracht, die kristallographischen Grundbegriffe (S. 9—15), die Elemente der Kristalloptik (S. 15—17), die mikroskopisch-optischen Methoden (S. 17—19) und die röntgenographischen Methoden (S. 19—26) in Kürze darzustellen. Auf den 17 hierzu verwandten Seiten kann natürlich nichts gesagt werden, was nicht jedem Mineralogen vertraut ist, so daß er diesen Abschnitt leicht entbehren könnte. Ob er anderseits demjenigen, der noch keine Vorkenntnisse in dieser Hinsicht hat, überhaupt etwas zu bieten vermag, was über eine allererste Orientierung hinausgeht, wird die Erfahrung zeigen. Beim Wegfall derartiger, nur zur ersten Orientierung dienender, Abschnitte wäre mehr Raum geblieben für andere Fragen, die derzeit im Brennpunkt der Silikatchemie stehen. So wäre es z. B. sehr interessant gewesen, wenn zu den in den letzten Jahren aufgetauchten verschiedenen Konstitutionstheorien der Silikate etwas eingehender und kritischer Stellung genommen worden wäre. Oft hätte man überhaupt gerne die persönliche Stellungnahme eines so erfahrenen und belesenen Fachmannes, wie es der Verf. ist, etwas stärker hervortreten sehen.

Der Stoff des Werkes wird nach einer Einleitung, die die Stellung des Siliciums im periodischen System und seine geochemische Rolle behandelt, in 6 Hauptteile eingeteilt. I. Zustände der Silikate. II. Thermochmie der Silikate. III. Grundlinien der Gleichgewichtslehre. Trockene Silikatsysteme. IV. Spezielle Silikatsysteme. V. Systeme aus Silikaten und flüchtigen Stoffen. VI. Die technischen Silikatsysteme. Ausführliche Register erleichtern die Benutzung des Werkes in verdankenswerter Weise.

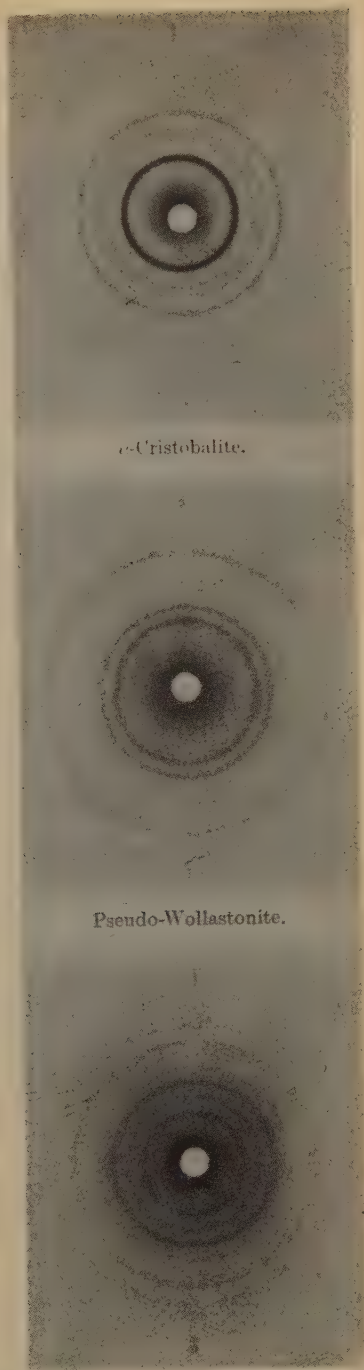
Conrad Burri, Zürich.



Vitreous Silica.

Wollastonite Glass.

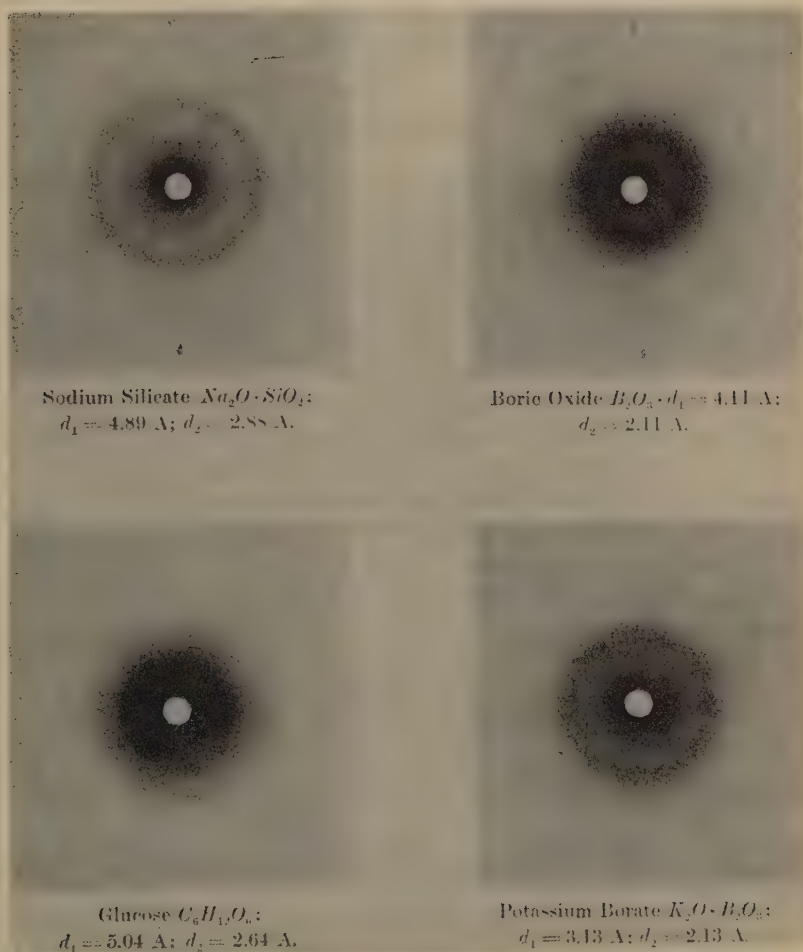
Borax Glass.



α -Cristobalite.

Pseudo-Wollastonite.

Sodium Borate $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.



25. Über die Zerreißfestigkeit und Spaltbarkeit von Wismut- und Antimonkristallen.

Von

G. Wassermann.

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.

(Mit 7 Textfiguren.)

Elemente wie Wismut und Antimon, die ihrem chemischen Verhalten nach nur noch als halbmimetallisch anzusprechen sind, unterscheiden sich auch in ihren mechanischen Eigenschaften deutlich von den eigentlichen Metallen. Ein wesentliches Kennzeichen der Metalle, die hohe Plastizität, ist bei ihnen garnicht oder nur in geringem Maße vorhanden. Ein solches Verhalten ist auch für einzelne Kristalle dieser Elemente charakteristisch. Die Kristalle sind mechanisch spröde, d. h. ihre Translationsfähigkeit ist nur gering oder fehlt vollständig. Bei mechanischer Beanspruchung, z. B. bei Zug oder Biegung erfolgt der Bruch, selbst wenn anfänglich Translation stattfand, stets durch Spalten längs einer Kristallfläche.

Wismut- und Antimonkristalle haben, wie die Tabelle I zeigt ¹⁾, mehrere, verschiedenartige Spaltflächen. Es ist daher zu vermuten, daß je nach

Tabelle I.
Spaltbarkeit von Wismut und Antimon²⁾.

	nach $\langle 0001 \rangle$ = $\langle 111 \rangle$	nach $\langle 01\bar{1}2 \rangle$ = $\langle 110 \rangle$	nach $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ = $\langle 11\bar{1} \rangle$	nach $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ = $\langle 10\bar{1} \rangle$
<i>Bi</i>	vollkommen	unvollkommen	ziemlich gut	—
<i>Sb</i>	sehr vollkommen	ziemlich vollkommen	deutlich	unvollkommen

der Orientierung des Raumgitters zur Stabachse kristallographisch verschiedene Spaltflächen beim Zerreißen der Kristalle freigelegt werden. Ferner ist eine Beziehung zwischen der Festigkeit senkrecht zu den verschiedenen Spaltflächen und der Güte der Spaltbarkeit denkbar. Im Folgenden wird über einige Versuche berichtet, die zur Klärung dieser Fragen beitragen sollen.

¹⁾ Nach P. Niggli, Lehrbuch d. Mineralogie II, S. 448. ²⁾ Die Indizierung wird hier und auch im folgenden stets hexagonal und rhomboedrisch vorgenommen.

A. Wismut.

1. Ergebnisse bisheriger Untersuchungen.

Die Reißfestigkeit von Wismutkristallen wurde bereits von M. Georgieff und E. Schmid untersucht.¹⁾ Es hatte sich gezeigt, daß der Bruch der Kristalle stets dann erfolgte, wenn die senkrecht zur Reißfläche wirkende Normalspannung den Wert von 324 g/mm^2 (im Mittel) erreichte. Der Winkel χ , den die Reißfläche mit der Längsrichtung des Kristalldrahtes bildet, lag bei den untersuchten Kristallen zwischen 28 und 79° .²⁾ Die Reißfläche wurde mit hoher Wahrscheinlichkeit als die Basisfläche $(0001) = (111)$ bestimmt, welche die am besten spaltende Fläche des Wismuts ist (vgl. Tabelle I). Für Orientierungen mit querliegender Basis (χ_B nahe 90°) ist ja die zum Zerreißen notwendige Normalspannung N_B auf die Basisfläche nicht viel kleiner als die Zugspannung Z ($N = Z \sin^2 \chi$). Die bei diesen Orientierungen auf andere Spaltflächen (vor allem die Rhomboederflächen $\langle 02\bar{2}1 \rangle = \langle 11\bar{1} \rangle$) wirkenden Normalspannungen sind hingegen nur gering, jedenfalls kleiner als die Normalspannung N_B auf die Basis. Das ist sicher der Fall für Kristalle mit $90^\circ \geq \chi_B \geq 54^\circ 41'$. Für $35^\circ 49' \geq \chi_B \geq 0^\circ$ liegt dagegen immer eine Rhomboederfläche quer als die Basis.

Wenn trotzdem die Basis bei diesen Orientierungen noch als Reißfläche auftritt, so heißt dies, daß die kritische (d. h. zum Zerreißen notwendige) Normalspannung der Rhomboederfläche höher liegt als die der Basis. Ein Kristall mit $\chi_B = 28^\circ$, der nach Georgieff und Schmid noch nach der Basis reißt, hat senkrecht zu einer Rhomboederfläche mindestens 680 g/mm^2 ausgehalten, ohne nach dieser Fläche zu zerreißen. Schon aus den früheren Versuchen ergibt sich also, daß die Normalspannung der Rhomboederfläche wesentlich höher liegen wird als die der Basis.

2. Herstellung der Kristalle.

Die von Georgieff und Schmid verwendeten Kristalle waren nach dem Ziehverfahren von Czochralski hergestellt worden. Da für die neuen Versuche Kristalle mit möglichst anderer Orientierung erwünscht waren ($\chi_B < 28^\circ$), wurde das Ziehverfahren nicht wieder verwendet. Das hat allerdings den Nachteil, daß die erhaltenen Werte nicht ohne weiteres mit den früheren vergleichbar sind. Doch wäre diese Vergleichbarkeit auch bei Verwendung desselben Verfahrens nicht gewähr-

1) M. Georgieff und E. Schmid, Z. Physik **36**, 759, 1926.

2) Für Orientierungen mit $\chi_B < 56^\circ$ mußten die Kristalle bei -80° zerrissen werden, um das Auftreten von Translation zu verhindern.

leistet gewesen, da ja schon geringe Änderungen des Gehaltes an Verunreinigungen oder der Ziehgeschwindigkeit die mechanischen Eigenschaften der Kristalle stark beeinflussen k nnen¹⁾.

Die Herstellung der Kristalle erfolgte durch langsames Erstarrenlassen der Schmelze in evakuierten Glasröhren. Das Verfahren zur Herstellung der Schmelze im Vakuum ist bereits früher beschrieben worden²⁾; es sei daher hier nicht darauf eingegangen. Die Abkühlung der Schmelze wurde jetzt stets so vorgenommen, daß die Rohre in bekannter Weise mittels eines Uhrwerkes langsam durch einen elektrischen Ofen gesenkt wurden. Um jede mechanische Beanspruchung zu vermeiden wurde das Glas mit Hilfe von Flußsäure zerstört. In alkoholischer Salpetersäure ließen sich die Kristalle äußerst brilliant  tzen, so daß leicht zu erkennen war, ob der erhaltene Stab (von etwa 4 mm Durchmesser) aus einem einzigen Kristall bestand.

3. Spaltbarkeit, mechanische Zwillingsbildung.

Die erhaltenen Kristalle waren sämtlich so orientiert, daß die Basis sehr schräg zur Stabachse lag. Da beim  tzen die Basis in den Ätzgrübchen freigelegt wird und starke Reflexion zeigt, läßt sich ihre Lage z. B. mit Hilfe der Bridgmankugel bestimmen. Ferner gelingt es leicht, durch Spalten die Basis freizulegen.

Während bei den untersuchten Kristallen die Translation gar nicht in Erscheinung trat, so daß sie hier völlig außer acht gelassen werden kann, muß auf den zweiten Mechanismus der plastischen Kristalldeformation, die mechanische Zwillingsbildung näher eingegangen werden.

Die mechanische Zwillingsbildung von Wismut (und Antimon) ist schon seit langem bekannt. Die Zwillingselemente wurden von Mügge bestimmt³⁾. Zwillingsfläche ist eine $(04\bar{1}2) = (110)$ -Fläche, II. Kreisschnittsebene $(10\bar{1}1) = (100)$, der Betrag der Schiebung ist $s = 0,4176$.

Das Auftreten von Zwillingslamellen ist zunächst nur an dem bekannten Zwillingsger usch festzustellen. Erst beim  tzen treten die Zwillingslamellen deutlich sichtbar hervor (vgl. Fig. 4), da sie das Licht anders reflektieren und deshalb heller oder dunkler erscheinen als der ursprüngliche Kristall. In der Zwillingslamelle liegt nämlich die (in den Ätzgrübchen freigelegte) Basis in Richtung einer der ursprünglichen Rhomboederflächen und befindet sich daher mit der ursprünglichen Basisfläche nicht gleichzeitig in Reflexionsstellung. Die Fig. 2 zeigt eine mikroskopische Aufnahme der Mantelfläche eines geätzten Wismutkristalles. Die

1) Vgl. z. B. P. Rosbaud und E. Schmid, Z. Physik **32**, 497. 1925. — W. Boas und E. Schmid, ebenda **54**, 46. 1929. 2) E. Schmid und G. Wassermann, Z. Physik **46**, 653. 1928. 3) O. Mügge, N. J. Min. **1886** I, 483.

Richtung der Stabachse verläuft von oben nach unten. Die Basis liegt längs im Stab und senkrecht zur Bildebene. Man erkennt deutlich die

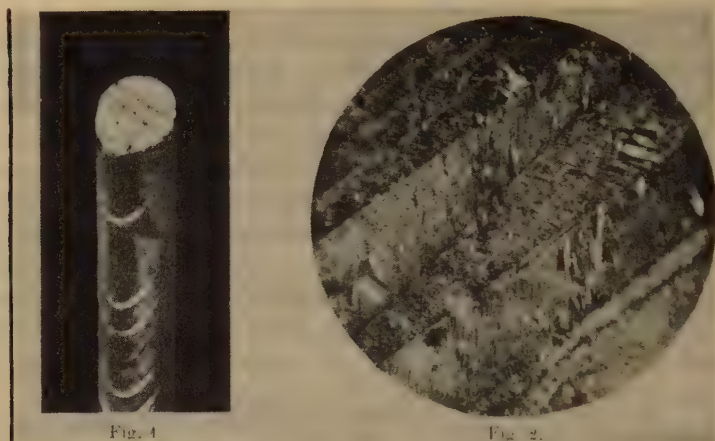


Fig. 1. Geätzter Wismutkristall mit Zwillinglamellen. $v = 3,5$. Fig. 2. Ätzzillen der Basis auf der Oberfläche eines z. T. verzwilligten Wismutkristalles. $v = 33$.

im ursprünglichen Kristall von oben nach unten (parallel der Basis) verlaufenden Ätzzillen. In den Zwillinglamellen dagegen liegen die Ätzzillen viel querrer, nämlich in Richtung einer Rhomboederfläche des ursprünglichen Kristalles.

Auf der Basisspaltfläche sichtbare Streifen werden ebenfalls stets durch Zwillinglamellen verursacht. Sie sind schon auf der ungeätzten Fläche



Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. Rhomboederspaltfläche von Wismut mit Basisstreifung und zwei Scharen von Zwillingstreifen. Fig. 4. Wismutkristall mit gespaltener Zwillingfläche und Basis, deutlich erkennbar. Entsprechend den 3 Zwillingsebenen lassen sich maximal 3 solcher Streifensysteme feststellen, die sich unter Winkeln von 60° schneiden.

Streifungen auf einer Rhomboederfläche sind dagegen meist durch Stufen der Basis verursacht. Weitere Streifensysteme können hier entweder durch Stufen der beiden anderen Rhomboederflächen verursacht sein und schneiden dann die kräftigere Basisstreifung unter 60° , oder es handelt sich auch hier um Zwillingstreifen, die dann die Basisstreifung unter etwa 30° (berechnet $34^\circ 42'$) schneiden, wie die Fig. 3 zeigt.

Eine goniometrische Vermessung des Winkels zwischen der Spaltfläche im nicht verzwilligten und verzwilligten Kristall war meist nicht möglich wegen der beim Spalten stets eintretenden leichten Verbiegung der Fläche. Nur in 2 Fällen konnten Winkel von $2^\circ 5'$ und $2^\circ 55'$ bestimmt werden (berechneter Wert $2^\circ 48'$).¹⁾

Die (unvollkommene) Spaltbarkeit nach der Fläche $\langle 01\bar{1}2 \rangle = \langle 110 \rangle$ (vgl. Tabelle I) konnte nicht bestätigt werden. Nur an der Grenze Zwilling-Nichtzwillling gelang es, in Richtung dieser Fläche zu spalten. Fig. 4 zeigt eine solche an der Zwillingsgrenze erhaltene Spaltfläche. Sie besteht aus sehr vielen, kleinen Stufen von Basis und Rhomboederfläche. Die längs liegende Spaltfläche ist die Basis, auf der deutlich weitere Zwillinglamellen erkennbar sind.

4. Zerreißversuche.

Zur Ausführung der Zerreißversuche wurden die Kristalle in besondere Fassungen eingekittet²⁾. Bei der Empfindlichkeit des Versuchsmaterials gegen Verbiegungen, exzentrische Belastung u. dgl. war es nicht ratsam, die Versuche mit Hilfe einer Zerreißmaschine auszuführen. Daher wurde mittels eines auf Spitzen gelagerten Bügels an die untere Fassung eine Waageschale mit einer Flasche gehängt und die Belastung durch Zuflieenlassen von Bleischrot und Wasser vorgenommen.

Da die Basisfläche ziemlich längs lag, waren die Kristalle ihrer Orientierung nach zur Bestimmung der kritischen Normalspannung der Rhomboederfläche durchaus geeignet. Nun trat jedoch vor dem Zerreißen stets mechanische Zwillingbildung ein (mit Ausnahme von 2 Kristallen, bei denen das Zerreißen nach der Basisfläche erfolgte). Zuweilen war auch kein Zwillingengerusch hörbar; die Untersuchung der Reißfläche zeigte jedoch auch in diesen Fällen das Vorhandensein von Zwillinglamellen an, die offenbar erst unmittelbar vor dem Zerreißen entstanden waren. Bemerkenswert ist, daß niemals größere Abschnitte oder gar der ganze Kristall gleichmäßig verzwilligten, sondern daß stets einzelne, ziemlich schmale Lamellen auftraten.

Die Kristalle rissen zwar nach einer Rhomboederfläche, doch war die Reißfläche stets stark von Zwillinglamellen durchsetzt. So erklärt

1) Vgl. O. Mügge a. a. O.

2) Vgl. E. Schmid und G. Wassermann a. a. O.

es sich, daß die Konstanz der erhaltenen Normalspannungswerte sehr schlecht ist. Schon aus dem oben erwähnten Befund über die Spaltbarkeit an der Zwillingsgrenze geht hervor, daß diese Grenze eine mechanisch besonders schwache Stelle des Kristalles darstellt. Vor allem ist ja aber an den verzwillingten Stellen die Rhomboederreißfläche zur Basisfläche geworden. Es ist nicht bekannt, wie die Basisnormalspannung durch die Zwillingsbildung beeinflußt wird. Man kann aber annehmen, daß je nach dem Grade der Zwillingsbildung die Festigkeit der Reißfläche mehr oder weniger stark herabgesetzt wird. Da die Lamellen ganz unregelmäßig auftreten, war jedoch eine quantitative Berücksichtigung ihres

Tabelle II.
Zerreißversuche an Wismutkristallen.

Winkel zw. Drahtachse und		Zerreißfestigkeit Z g/mm^2	Normalspannung auf die	
Basis χ_B	Rhomboederfl. χ_R		Basis N_B g/mm^2	Rhomboederfl. N_R g/mm^2
5°	65°	835	9	685
6	65	917	40	752
6	67	832	9	704
8	62	878	47	685
9	61	829	20	633
9	62	978	24	763
44	89	650	—	650
45	87	697	46	695
—	53	948	—	605
—	62	909	—	740
64°	6°	374	302	44
82	—	277	274	—

Einflusses nicht möglich. Die erhaltenen Normalspannungswerte sind also als Mindestwerte aufzufassen. In Tabelle II gibt χ_B den Winkel der Stabachse zur Basis und χ_R den zur Rhomboederfläche an. Z ist die Zugspannung und N die Normalspannung auf die Basis- bzw. Rhomboederreißfläche. Als Mittelwert von N_R ergibt sich 688 g/mm^2 . Wenn auch der genaue Wert nicht feststellbar ist, so zeigen diese Versuche doch in Übereinstimmung mit dem aus den Ergebnissen von Georgieff und Schmid errechneten Mindestwert, daß die Normalspannung der Rhomboederfläche mehr als doppelt so groß ist, wie die der Basis. Die Werte für N_B , die an zwei geeignet orientierten Kristallen erhalten wurden, stimmen mit den Werten von Georgieff und Schmid ebenfalls leidlich überein.

Eine Translation der Kristalle während der Belastung konnte nicht beobachtet werden. Durch die Zwillingsbildung, die ja an sich schon eine geringe Dehnung hervorruft, kommt jedoch die Basis in eine trans-

lationsfhige Lage. Daß trotzdem keine Translation erfolgt, dürfte vor allem darin begründet sein, daß die bevorzugte Ausbildung schmaler Lamellen die Entstehung kristallographisch einheitlicher Translationsflchen verhindert.

Die Kristalle von Georgieff und Schmid sind nicht auf Zwillinge untersucht worden. Es ist jedoch mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß keine Zwillingsbildung erfolgte. Da die Basis meist ziemlich quer lag, wäre nämlich die Zwillingsbildung mit einer Verkürzung des Kristalles verbunden gewesen, d. h. die Zwillingsbildung könnte nur durch Stauchung, aber nicht durch Zugbeanspruchung herbeigeführt werden. Auch Kapitza¹⁾ berichtet nichts über das Auftreten von Zwillingen. Aus der Beschreibung, die er von der Entstehung der sogenannten »cracks« gibt, geht indessen wohl deutlich hervor, daß es sich hierbei um den Vorgang der mechanischen Zwillingsbildung handelte. Goetz²⁾, der ebenso wie Kapitza ein Verfahren zur Herstellung von möglichst spannungsfreien Wismutkristallen ausgearbeitet hat, berichtet über das Auftreten von mechanischer Zwillingsbildung. Interessant ist, daß auch bei diesen Kristallen die Zwillinge nur in Form von schmalen Lamellen auftraten, obwohl die Kristalle aus chemisch sehr reinem Material und unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln hergestellt waren. Das Auftreten von schmalen Lamellen scheint also nicht durch besondere Unreinheit des Wismuts oder Unvollkommenheiten der Kristalle bedingt zu sein.

Leider ergeben die vorstehend beschriebenen Zerreißversuche kein klares Bild über die Normalfestigkeit von Kristallflächen verschiedener Spaltbarkeit. Immerhin liegen doch Anzeichen dafür vor, daß die kritische Normalspannung und die Spaltbarkeit verschiedener Flächen sich gleichsinnig ändern und zwar derart, daß die leichter spaltende Fläche eines Kristalles auch die geringere Normalspannung hat. Mit Hilfe der Bestimmung kritischer Normalspannungen ist es so vielleicht möglich, die Spaltbarkeit von Kristallflächen einigermaßen quantitativ zu bestimmen. Ob diese Methode es ermöglicht, auch die Spaltbarkeit verschiedener Kristalle miteinander zu vergleichen, kann heute noch nicht entschieden werden.

B. Antimon.

Die Herstellung der Kristalle war bei Antimon etwas schwieriger als bei Wismut, da die Schmelze sehr viel Gas abgab.

Die Orientierung der Kristalle war ähnlich wie bei Wismut (Basis ziemlich längs liegend) und in allen Fällen nahezu gleich. Die kritische

1) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. A, **119**, 358, 1928.

2) A. Goetz, Phys. Rev. **35**, 493, 1930.

Normalspannung der Basis konnte somit nicht festgestellt werden. Es wurden nur einige, orientierende Zerreißversuche vorgenommen. Die Spaltbarkeit des Antimons ist etwas verschieden von der des Wismuts, da die Zwillingsebene besser spaltet als die Rhomboederfläche. Infolgedessen trat in den meisten Fällen die Zwillingsfläche als Reißfläche auf.

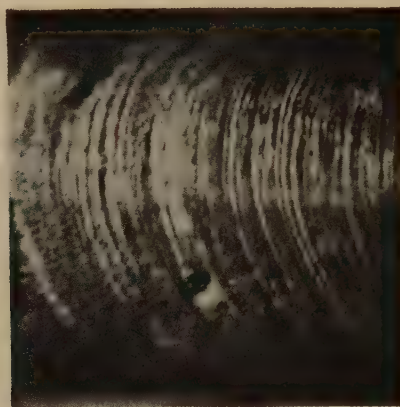


Fig. 5. Sehr feine Zwillingslamellen auf der Oberfläche eines Antimontkristalles. $v = 17$.

Tabelle III. Zerreißversuche an Antimontkristallen.

Winkel Basis	zw. Drahtachse und Zwillingsfl.	Rhombl.	Zerreifestig- keit Z g/mm ²	Normalspannung a. d.	
χ_B	χ_{Zw}	χ_R		Zwillingsfl. N_{Zw} g/mm ²	Rhombl. N_R g/mm ²
10°	46°	82°	568	299	557
15	45	78	663	332	633
15	46	79	711	367	685
15	50	84	675	390	668
16	51	85	606	366	604
20	57	91	693	418	693
20	57	92	593	357	593
22	58	94	652	468	647
22	59	94	656	482	652
22	59	95	773	567	765

Allerdings waren stets auch Stufen der Rhomboederfläche vorhanden. In allen Kristallen traten Zwillingslamellen auf, die noch schmalere waren als die bei Wismut beobachteten. Fig. 5 zeigt eine Aufnahme eines geätzten Kristalls, bei dem die Zwillingslamellen so schmal und dicht sind, daß sie einer Translationsstreifung täuschend ähneln. Tabelle III gibt eine Übersicht über die erhaltenen Festigkeitswerte. Man erkennt,

daß die Orientierung aller Kristalle nahezu gleich ist. Die Zugfestigkeiten sind daher ziemlich konstant, ebenso die kaum davon abweichenden Normalspannungen der Rhomboederfläche. Ob diese Normalspannung für den Eintritt des Reißens maßgebend ist, läßt sich daher nicht feststellen. Sicher ist jedenfalls, daß auch bei Antimon die mechanische Zwillingsbildung von wesentlichem Einfluß auf den Reivorgang ist.

Fig. 6 zeigt die Basisspaltflche eines Antimonkristalles mit zahlreichen Zwillingsstreifen. Diese Zwillinge waren durch Drücken des Kristalles zwischen den Fingern (im Sinn einer Verbiegung des Stabes) erzeugt worden. Unter dem Mikroskop ließ sich nun deutlich beobachten,



Fig. 6. Basisspaltflche vom Antimon mit Zwillingsstreifung. $v = 15$.

daß bei Druck in entgegengesetzter Richtung die Zwillingsstreifen wieder verschwanden. Dieser Vorgang, der an polykristallinen Schliffen schon früher beobachtet war¹⁾, konnte mehrmals hintereinander wiederholt werden.

Zusammenfassung: 1. In Übereinstimmung mit Versuchen von Georgieff und Schmid wurde festgestellt, daß die Rhomboederreißfläche von Wismutkristallen eine kritische Normalspannung von mehr als 680 g/mm^2 aufweist.

2. Bei der mechanischen Beanspruchung von Wismut- und Antimonkristallen tritt leicht mechanische Zwillingsbildung ein. Die Angaben Mgges über die Elemente der Zwillingsbildung werden bestätigt.

3. Die Bestimmung von Reiß-Normalspannungen scheint einen quantitativen Vergleich der Spaltbarkeit kristallographisch verschiedener Flächen zu ermöglichen.

1) I. Czochralski, *Moderne Metallkunde*, Berlin 1924, S. 117.

C. Wismut-Antimon.

Es sei schließlich noch über Versuche zur Herstellung von Wismut-Antimon-Mischkristallen berichtet. Wismut-Antimonkristalle haben ja ein sehr ausgedehntes Erstarrungsintervall und sind schwer zu homogenisieren¹⁾. Dementsprechend war es nicht möglich, nach dem oben beschriebenen Verfahren größere, homogene Mischkristalle zu erhalten. Man erhält zwar Stücke, die relativ gute Spaltflächen ergeben; durch Ätzen wird jedoch die starke Inhomogenität der Kristalle deutlich sichtbar. Wie die Fig. 7 zeigt, entsteht ein dendritisches Gefüge. Es bildet sich



Fig. 7. Inhomogener Wismut-Antimonkristall mit 60% Wismut.

zunächst ein antimonreicher Mischkristall, so daß in der unmittelbaren Nachbarschaft der Kristallisationszone die Schmelze an Antimon verarmt und der Wismutgehalt des Kristalles sehr schnell zunimmt. Bei weiterem Vorrücken der Erstarrungszone ist wieder genügend Antimon vorhanden, so daß der Vorgang von neuem beginnt. Die nach Seng²⁾ theoretisch anzunehmende »Ausscheidungsfolge mit viel Antimon zu Beginn und viel Wismut zuletzt« ist also tatsächlich vorhanden, erstreckt sich aber wegen zu geringer Diffusion in der Schmelze nur über kleine Bereiche. Beim Ätzen der von Seng hergestellten Mischkristalle ergab sich übrigens, daß auch hier die geschilderte Inhomogenität vorhanden war.

1) K. Hüttner und G. Tammann, Z. anorg. Ch. **44**, 438. 1905. — M. Cook, Journ. Inst. Metals **28**, 424. 1922. 2) H. Seng, Mitt. Mat. Prüf. Amt **1927**, 405.

Eingegangen am 3. August 1930.

26. Ein neues Zwillingsgesetz am Bleiglanz. Zwillingsebene (301) bzw. (201).

Von

H. Ehrenberg in Aachen.

(Mit 2 Textfiguren und 4 Tafel.)

An einer Bleiglanzstufe von der hydrometasomatischen Lagerstätte der Grube St. Paul bei Welkenraed, zum Aachener Blei-Zinkerz-Typus gehörig, konnte ein neues Zwillingsgesetz des Bleiglanzes festgestellt werden, das durch die Einfachheit der Indizes der Zwillingssebene und durch die Ausbildungs- und Verwachsungsart der Zwillingsindividuen bemerkenswert ist. Zwillingssebene ist die Fläche (301) bzw. (201). Die Kristalle sind Durchdringungszwillinge, die zum Teil auch als Kristallskelette mit drei senkrecht aufeinander stehenden Hauptwachstumsrichtungen ausgebildet sind. Es sind Wachstumswillinge, keine Druckzwillinge.

Die Stufe ist dem Anstehenden entnommen und von Spaltflächen begrenzt. Manche Zwillinge enthalten im Innern Hohlräume, in die sie skelettförmig weiter hereingewachsen sind. Die Begrenzung dieser Skelettenden sind Kristallflächen.

Skelettbildungen von Bleiglanz sind auf diesen Lagerstätten keine Seltenheit und als »gestrickter Bleiglanz« bekannt; in den meisten Fällen sind sie von Zinkblende umkrustet und dann oft auch als »Strickblende« bezeichnet. Reine Bleiglanzskelette ohne Zinkblende gehören zu den Seltenheiten. Die vorliegende Stufe stellt ein Aggregat letzterer Art dar, das sowohl in bezug auf die Ausbildung der Kristallskelette als auch in bezug auf die Größe der Einzelkristalle als Prachtstück bezeichnet werden kann. Die Stufe hat die ungefähren Ausmaße von $6 \times 7 \times 7$ cm; an ihr sind etwa 10 Zwillinge mit einer Durchschnittsgröße von $3 \times 2 \times 2$ cm festzustellen; ein besonders schön, teils derb, teils als Skelett ausgebildeter Zwillings hat die Ausmaße von $6 \times 6 \times 3$ cm.

Die drei Wachstumsrichtungen der Skelettarme stehen senkrecht aufeinander. Sie ähneln somit formal den Skelettbildungen von Einzelkristallen, deren Hauptwachstumsrichtungen die Zonen des Würfels sind und die auf dem gleichen Vorkommen häufig auftreten. Bei den vorliegenden Zwillings skeletten sind aber die drei Richtungen des bevor-

zugten Wachstums nicht die Würfelzonen, sondern die Zonen [304] [103] und [010], wie weiter unten gezeigt wird.

Aus den Kristallen lassen sich geeignete Spaltstücke eines Zwillings herstellen, die bei genügender Kleinheit, einige Kubikmillimeter Inhalt, eine Messung aller acht Winkel rund um das Spaltstück gestatten. Solche Messungen wurden neben vielen Einzelmessungen an drei Spaltstücken ausgeführt, deren Ergebnisse untereinander in sehr gutem Einklang stehen.

Es sei bemerkt, daß die Grenzbedingungen, die H. Seifert (N. Jb. Min. Beil.-Bd. 57, Abt. A, 669. 1928) für seine Messungen an Druckzwillingen von Bleiglanz aufstellt, stets unterschritten werden konnten. Dies ist weiter nicht erstaunlich, da die vorliegenden Bildungen Wachstumskristalle darstellen, die auf Grund ihrer Genesis praktisch keinen Druck erlitten haben können. Die Messungen erfolgten an den Spaltflächen der Kristalle; Absonderungsflächen, die nach (111) bekannt sind, treten nicht auf. Die Reflexe der Flächen waren gut, teilweise sehr gut. Beugungsdeformationen der Signale fehlen. Infolgedessen stimmen die Werte der einzelnen Winkelmessungen untereinander gut überein. Die größte Abweichung von dem theoretischen Wert betrug $11'$, bei der Hälfte der Messungen weniger als $\pm 7'$. Die Durchschnittswerte von vier zusammengehörigen Zwillingswinkeln eines Spaltstückes weichen um nicht mehr als $\pm 2'$ von dem theoretischen Wert ab, der Durchschnittswert aller Messungen stimmt mit ihm genau überein.

Die Größe des einspringenden Winkels wurde zu $53^\circ 8' \pm 2'$ gemessen. Der halbe Wert von $26^\circ 34'$ entspricht dem Flächenwinkel $(204) \wedge (400)$, so daß also die Fläche (204) die Zwillingssebene ist.

Da im regulären System dieser Flächenwinkel und der entsprechende Flächenwinkel $(304) \wedge (400)$ bzw. $(403) \wedge (004)$ mit einem Wert von $48^\circ 26'$ zusammen 45° ergeben, steht die Fläche (400) auch in Zwillingsstellung zur Fläche (004) nach der Fläche (403), so daß sich das Zwillingsgesetz auch ausdrücken läßt, Zwillingssebene ist die Fläche (304). Der hier gemessene Durchschnittswert der einspringenden Winkel der drei Spaltstücke betrug $36^\circ 52' \pm 2' = 2 \times 18^\circ 26'$.

Eine Kontrolle ergaben die Lagen der Würfelflächen jedes einzelnen Individuums zueinander, also die Summe von je zwei aufeinander folgenden Messungen. Bei den guten Reflexbildern wichen die Winkelwerte um nur $1'$ von 90° ab.

Die beigegefügte stereographische Projektion (Fig. 4) zeigt die Lage der Achsen und Flächen der beiden Individuen zueinander. Aus ihr ist die doppelte Zwillingsstellung der Fläche (004) ersichtlich: gegen (400) zur Fläche (204), gegen (004) zur Fläche (403). Es ist zu beachten, daß die

Eingangs wurde erwähnt, daß es sich um Durchdringungszwillinge handelt, die teils als derbe Kristalle, teils skelettförmig ausgebildet sind, und daß sich diese letzteren innerhalb der derben Partien der Kristalle befinden. Diese Ausbildung ist als Kristallisation aus übersättigten Lösungen zu erklären, ähnlich der schnellen Kristallisation aus unterkühlten schmelzflüssigen Lösungen. Die Bildung der Kristalle erfolgte von wenigen Keimen aus und ging infolge der Übersättigung schnell vor sich. Hierbei wurden die Richtungen schnelleren Wachstums sehr bevorzugt, das sind beim Bleiglanz normalerweise die Achsenrichtungen, so daß sich die Skelettarme in drei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen ausbildeten, während die anderen Wachstumsrichtungen stark zurückblieben. Dem schnellen Wachstum konnte nun der Nachschub an Lösungen nicht in dem gleichen Maße folgen. So konnten zwar noch die äußeren Teile jedes Kristalls zwischen den Skelettgerüsten zuwachsen und eine mehr oder weniger starke, derbe Hülle bilden, für die inneren Skelettpartien genügte der Metallgehalt der Lösungen nicht mehr, bzw. war schon restlos verbraucht, so daß diese in ihrer ursprünglichen Skelettform verblieben.

Die formale Entwicklung jedes Individuums, die Art der Verwachsung und der Verlauf der Zwillingснаht ist nun mit dem bloßen Auge an der Lage der Spaltflächen der beiden Zwillingskristalle, die im Zwillingwinkel gegeneinander geneigt sind, in der Zone $[040]$ zu erkennen. Es zeigt sich hieran und bestätigt die Auffassung über die Bildung, daß auch in den derben äußeren Partien der Zwillinge zunächst Skelettgerüste gebildet wurden, deren Wachstum mit größerer Geschwindigkeit erfolgte und die demgemäß auch größeren Abstand der einzelnen Skelettarme voneinander gegenüber den inneren Teilen haben. Bezeichnend sind nun die durch das Wachstum bedingten Kristallflächen. Allgemein ist der Habitus der auf diesem Lagerstättentyp gebildeten Bleiglanzskelette dadurch charakterisiert, daß die Endigungen der einzelnen Skelettarme oktaedrisch sind, sofern sie frei im Raume endigen. Die Neigung zur Bildung von Oktaederflächen wird aber durch das schnelle Wachstum in Richtung der kristallographischen Achsen unterdrückt, so daß in den Symmetrieebenen des Gerüstes zunächst Flächen von der Lage des Rhombendodekaeders ansetzen, die langsam mit Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit über Flächen von der Lage des Triakisoktaeders in oktaedrische Endigungen übergehen. Auf diese Weise entstehen die »spitzen« Oktaeder, die die Hauptformen dieser Skelette bilden. Diese Formentwicklung zeigen nun auch die Einzelindividuen in den derben Partien. Am Verlauf der Zwillingснаht sind die oktaedrischen Endigungen sowie die innige Durchdringung zu erkennen, wobei natürlich Abweichungen von dieser Rich-

tung durch gegenseitige Behinderung im Wachstum bedingt sind. Diese Tendenz ist aber unverkennbar und dadurch entsteht eine verzahnte Verwachsung der beiden Individuen miteinander.

Die Abb. 4, Tafel 3, zeigt einen polierten, parallel (010) orientierten Anschliff, an dem die Verzwilligung am Verlauf der Spaltrisse zu erkennen ist. Wenn ein einzelner Kristall nur ein Spaltrißsystem von zwei senkrecht aufeinanderstehenden Richtungen zeigt, läßt dieses Bild zwei und nur zwei solcher Systeme erkennen, die um die Größe des Zwillingswinkels gegeneinander verlagert sind. Ein größerer Spaltriß ändert also seine Richtung jeweils nach der Spaltbarkeit des betreffenden Individuums, durch das er hindurchsetzt. Auf diese Weise entsteht ein treppenförmiger Verlauf oder erkerartiger Vor- und Rücksprung der Spaltrisse, ein Bild, das weder bei einem größeren einzelnen Kristall noch bei einem Aggregat möglich ist.

Sehr interessant ist nun die formale Ausbildung und Verwachsungsart der Zwillinge in den Skelettpartien im Innern dieser Kristalle. Daß diese Skelette orientiert zu den derben Teilen stehen, also mit ihnen nur einen Kristall bilden, ist oben schon erwähnt worden. Die drei Wachstumsrichtungen stehen senkrecht aufeinander. Es fragt sich nun, mit welchen Zonen der Kristalle diese drei Richtungen zusammenfallen und wie die Zwillingsebene hierzu orientiert ist. Bei den einfachen Bleiglanzskeletten sind die Hauptwachstumsrichtungen die Richtung der kristallographischen Achse. Von den beiden Zwillingskristallen fallen die beiden a_2 -Achsen räumlich zusammen. Diese Richtung kann daher eine Skelettachse sein, da sie beiden Kristallen gerecht wird. Sie ist es in der Tat auch und gleichzeitig Spur der Zwillingsebene. Eine weitere Skelettrichtung kann nun in einer der beiden a_3 -Achsen oder in der Zwillingsebene liegen. Läge sie in Richtung der a_3 -Achse eines Kristalles, so wäre dieser so bevorzugt, daß der ganze Habitus des Zwillings dadurch beeinflußt sein müßte. Dies ist nicht der Fall. Vielmehr sind beide Individuen augenscheinlich im Gleichgewicht. Um zu prüfen, ob die Richtung in der Zwillingsebene liegt, wurde ein nach (010) orientierter Anschliff mit Bromwasserstoffsäure geätzt. In dieser Ebene muß dann die Lage der einzelnen Kristalle und der Verlauf der Zwillingsnaht sichtbar werden.

Bezüglich der Ätzung sei zunächst bemerkt, daß sich für diese bei niedrigen Temperaturen gebildeten Bleiglanze Bromwasserstoffsäure als bestes Ätzmittel gezeigt hat. Die von H. Schneiderhöhn (Anleitung usw.) angegebenen Ätzmittel gaben bei weitem nicht so gute Resultate. Dagegen war der Erfolg mit dem von W. Fackert (Beiträge zur Mikrophographie des natürlichen und des künstlichen Bleiglanzes, Diss. Freiburg Br. 1929) angegebenen Ätzmittel (alkoholische Salpetersäure) im vorliegenden

Falle nicht befriedigend. Die wohl erstmalig von Van der Veen [Mineralography and Ore-Deposition, Bd. 4 (1925)] verwendete Bromwasserstoffsäure ($d = 1,78 = 64^\circ \text{Bé}$, 66%ig) wird, nachdem sie kurze Zeit (etwa 5—10 Minuten) abgeraucht hat, mit $\frac{1}{3}$ Wasser verdünnt. Der Bleiglanz wird hierin je nach seinen Bildungsbedingungen 1—10 Sekunden geätzt. Nach den bisherigen Versuchen ist die Ätzdauer um so länger, je höher die Bildungstemperatur war. Sie muß in jedem Falle ausprobiert werden. Für die vorliegenden metasomatischen Bleiglanze genügen im allgemeinen 1—3 Sekunden. Ein Beschlag von Bleibromid läßt sich nun nicht immer vermeiden. Zu seiner Entfernung wird der Anschliff kurz in heißem Wasser und dann in konz. NH_3 abgespült, in denen Bleibromid löslich ist. Nach diesem Verfahren erzielt man in der Mehrzahl der Fälle ein vollkommenes Ablösen des Niederschlages, so daß die geätzte Schlifffläche zur Beobachtung ohne weiteres geeignet ist.

In manchen Fällen haften jedoch auch nach dieser Behandlung noch Reste eines Bleibromidbeschlages an der Schliffoberfläche. Diese lassen sich durch sekundenkurzes Überpolieren auf der reichlich nassen Magnesia-scheibe sofort entfernen. Die Ätzstruktur wird, wenn man nur kurz poliert, in keiner Weise verändert oder verschmiert, da der Beschlag nur locker anhaftet und zu seiner Entfernung eine geringere mechanische Reibung erforderlich ist als zur geringsten Verschmierung auch der allerfeinsten Strukturzeichnung.

Abb. 2 und 3, Tafel 3, zeigen Teile aus den derben Partien in der Nähe der Skelettansätze. Zunächst ist durch die Ätzung ein ausgezeichneter Zonenbau der Kristalle freigelegt. Die Zonen verlaufen nach den Richtungen des Oktaeders und stellen Wachstumserscheinungen dar, auf die an anderer Stelle eingegangen wird. Die Spaltbarkeit nach (100) verläuft entsprechend symmetrisch zu diesen Zonen. Abb. 2 zeigt diesen Verlauf, der durch den Übertritt von einem Kristall in den anderen die beschriebenen treppenartigen Formen annimmt. Als Zwillingssebene, die in dem Bilde senkrecht verläuft, erscheint hier die Fläche (304), so daß der Zwillingswinkel $36^\circ 52'$ beträgt. Der Verlauf der Zwillingsnaht ist an der Zonenzeichnung genau zu verfolgen. Abb. 3 zeigt ebenso mehrere zonar gebaute Kristalle, die Skelettbildungen zum Ausgang haben. Die innige Durchdringung und Verwachsung ist an dem Verlauf der Zwillingsnaht, die nachgezeichnet ist, zu verfolgen. Als Zwillingssebene tritt hier (204) deutlicher in Erscheinung. Die Wahl der Zwillingssebene und des Zwillingswinkels ist natürlich willkürlich, je nachdem welche Achsenrichtungen der Individuen man miteinander kombiniert. Aus jedem Bilde lassen sich beide Winkel herauslesen. In Abb. 2 ist (304), in Abb. 3 (204) stärker betont. Eine Entscheidung über das Vorherrschen einer Ebene kann hier also noch nicht getroffen werden.

Durch einen geeigneten, wiederum parallel (010) gelegten Schliff war es möglich, Skelettarme in Verbindung mit dem Zonenbau in das Bild zu bekommen. Abb. 4 zeigt dies in der gewählten Aufstellung, Ansicht auf (010), senkrecht verlaufend die zweite Hauptskelettrichtung, quer dazu die dritte (horizontal). Im linken Teil des Bildes sind die Oktaederzonen herausgeätzt. Sie liegen alle in der Skelettachse untereinander und unter sich und zur Skelettachse ausgerichtet. Um diese herum hat sich in den kurzen Skelettarmen weitere *PbS*-Substanz lagenförmig angelagert, die den Skelettoktaedern folgt und zeigt, daß der Schliff diese Arme etwas randlich und nicht genau in der Skelettachse getroffen hat. Hier ist es nun nicht mehr möglich, durch beliebige Wahl der Kristallachsen beide Zwillingswinkel auf die Skelettrichtung zu orientieren, da diese festliegt. Messungen unter dem Mikroskop zeigen, daß der Winkel zwischen den Achsen der Individuen, gegeben durch den oktaedrischen Zonenbau und die Skelettrichtungen, $48^{\circ}26'$ beträgt. Hieraus ergibt sich also eindeutig, daß diese Skelettrichtung in der Zwillingsebene (103) liegt. Es ist dies der zweite der oben erwähnten beiden Punkte, der dafür spricht, daß der Zwillingsebene (304) das größere Gewicht und das Primäre beizulegen ist.

Somit ist dann der ganze Skelettbau zur Zwillingsebene orientiert: die Skelettachsen verlaufen in Richtung (304), ($\bar{1}$ 03) und (010). Sie sind in der stereographischen Projektion, Fig. 4, durch Pfeile angedeutet.

Die Zwillingsebene geht nun bis in die äußersten Spitzen der Skelette, wie an der verschiedenen Lage der Spaltrisse hier noch festgestellt werden kann. Ein Teil dieser Skelettenden zeigt ein Aufspießen in zwei Oktaederspitzen von einer allerdings sehr geringen Größe, die die Endigungen jedes der beiden Individuen darstellen.

Zusammenfassung:

Es wird ein neues Zwillingsgesetz am Bleiglanz beschrieben, Zwillingsebene (304) bzw. (204), Zusammenfallen der Zonen [100] und [403]. Ein Teil der Kristalle sind als Skelette mit oktaedrischen Endigungen ausgebildet. Die Skelettrichtungen sind die Richtungen (304), ($\bar{1}$ 03) und (010).

Eingegangen den 7. August 1930.

27. The structure of apatite $(CaF)Ca_4(PO_4)_3$.

By

St. Náray-Szabó, Szeged (Hungary), p. t. Manchester.

(With 4 Figures.)

The unit cell and space group of this important phosphate mineral have been determined by Leonhardt¹). Apatite is a typical example of the crystal class C_{6h} (paramorphic hemihedry); etching experiments and Laue photographs confirm this symmetry.

A redetermination of the cell with the aid of the ionization spectrometer gave $a = 9.37 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $c = 6.88 \pm 0.04 \text{ \AA}$ and the space group C_{6h}^2 , in good agreement with Leonhardt's data. The absence of odd orders of 004 (0004 after Bravais-Miller) was carefully checked on the ionization spectrometer, this giving the decision between C_{6h}^1 and C_{6h}^2 , the only possible space groups.

The cell contains two molecules of the above composition $(CaF)Ca_4(PO_4)_3$. No appreciable amount of chlorine was contained in the crystals used, as shown by a chemical test. For MoK_α radiation, the calculated absorption was $\mu = 32.4 \text{ cm}^{-1}$.

Symmetry elements and point positions.

The elements of symmetry, in the simple hexagonal notation²), are the following:

Reflexion planes: $(0\ 0\ 1)_4$, $(0\ 0\ 1)_2$.

Hexagonal screw axes: $(0\ 0\ 1)^0_6$.

Trigonal rotation axes: $(0\ 0\ 1)^{\frac{1}{3}}_3$, $(0\ 0\ 1)^{\frac{2}{3}}_3$.

Digonal screw axes: $(0\ 0\ 1)^0_2$, $(0\ 0\ 1)^{\frac{1}{2}}_2$, $(0\ 0\ 1)^{\frac{1}{2}}_2$.

Symmetry centres: I. $0\ 0\ 0$, $0\ 0\ \frac{1}{2}$; II. $0\ \frac{1}{2}\ 0$, $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ 0\ 0$, $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$.

Point positions are transformed from Wyckoff's³) data relative to an origin at a symmetry centre on a hexagonal screw axis. They are also referred to simple hexagonal coordinates.

1) Leonhardt, *Contrib. Min.* 1923, 609.

2) In calculating intensities, this notation is the only one suitable.

3) R. G. Wyckoff, *The analytical expression of the theory of space groups*. 2^d ed. Washington 1930.

- Twofold positions: a) $00\frac{1}{4}, 00\frac{3}{4}$; b) $000, 00\frac{1}{2}$; c) $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$;
 d) $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$.
- Fourfold " e) $00u, 00\bar{u}, 00\frac{1}{2}-u, 00u+\frac{1}{2}$;
 f) $\frac{1}{3}\frac{2}{3}u; \frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{u}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}-u; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u+\frac{1}{2}$;
- Sixfold " g) $0\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}00, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;
 h) $uv\frac{1}{4}; \bar{u}\bar{v}\frac{3}{4}; v-u, \bar{u}, \frac{1}{4}; u-v, u, \frac{3}{4}; \bar{v}, u-v, \frac{1}{4}; v, v-u, \frac{3}{4}$;
- Twelffold " i) $xyx; x, y, \frac{1}{2}-x; y-x, \bar{x}, x; y-x, \bar{x}, \frac{1}{2}-x; \bar{y}, x-y, x;$
 $\bar{y}, x-y, \frac{1}{2}-x; \bar{x}\bar{y}\bar{x}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+x; x-y, x, \bar{x};$
 $x-y, x, \frac{1}{2}+x; y, y-x, \bar{x}; y, y-x, \frac{1}{2}+x.$

The structure amplitude for the general position is given by

$$F_g = 4 \cos l\theta_3 - \frac{\pi}{2} \left[2 \cos \left(h \frac{\theta_2}{2} + k \frac{\theta_2 - \theta_1}{2} + l \frac{\pi}{2} \right) \cos \left(h \frac{2\theta_1 - \theta_2}{2} + k \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) + \cos \left(h\theta_2 + k\bar{\theta}_2 - \theta_1 + l \frac{\pi}{2} \right) \right].$$

Fig. 4 shows the outlines of the unit cell with the symmetry elements.

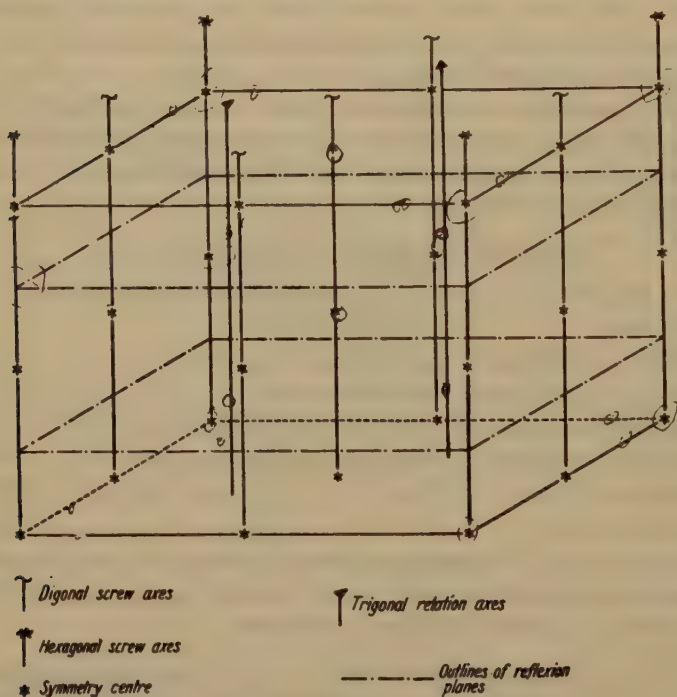


Fig. 4.

Intensity measurements¹⁾.

Absolute intensity measurements were made from the faces 004 (0004), 400 (4070) and 440 (4420) of a good, light sea-green, transparent crystal (Cornwall), kindly lent by Prof. Bragg²⁾. The results are collected in Table I.

Table I. Reflexions from principal planes ($MoK_{\alpha} = 0.710 \text{ \AA}$).

Indices (Miller)	$\sin \theta$	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	$\varrho' \times 10^6$	$\Delta \theta \times 10^{10}$	$F^{\text{exp.}}$	$F^{\text{calc.}}$	ΣF for full contr.
002	0.4035	0.445	433.4	75.0	435	-424	394
004	.2070	.29	434.2	37.2	488	+204	255
006	.3405	.43	46.9	23.0	85	-82	469
008	.4140	.58	45.6	45.8	99	+87	430
00, 40	.5175	.72	4.7	44.2	39	-45	92
00, 42	.6240	.87	2.7	8.8	55	+64	70
00, 44	.7245	1.04	0.4	8.2	42	-45	54
00, 46	.8280	1.16	4.4	8.4	44	+38	38
400	.0436	0.06	0	—	0	-42	450
200	.0872	.12	6.0	400.4	24	-42	408
300	.1308	.18	446.8	63.5	432	+424	354
400	.1744	.25	4.5	45.0	48	-32	294
500	.2180	.34	0.9	34.6	47	+8	233
600	.2616	.37	4.5	28.4	23	+23	498
700	.3052	.43	0.9	23.7	49	-44	469
800	.3488	.49	7.4	19.4	54	+36	450
900	.3924	.55	2.4	46.3	36	+39	429
40, 00	.4360	.64	4.8	45	34	-44	442
44, 00	.4796	.67	0	—	0	-7	400
42, 00	.5232	.73	2.2	44.4	44	+67	94
43, 00	.5668	.80	0	—	0	+8	80
44, 00	.6104	.86	0	—	0	-40	74
45, 00	.6540	.92	small	8.2	~15	+26	60
46, 00	.6976	.98	0	—	0	+44	52
440	.0755	.107	0	—	0	+7	444
220	.1510	.24	2.4	52.6	20	-44	348
330	.2265	.32	3.4	33.2	34	+43	230
440	.3020	.43	46.4	23.3	85	+84	469
550	.3755	.54	3.6	47.6	45	-20	430
660	.4530	.64	0.5	43.6	49	+48	406
770	.5285	.75	0	—	0	0	89
880	.6040	.86	0.4	9.0	24	+33	74
990	.6795	.97	0	—	0	0	52
40, 40, 0	.7550	1.08	0	—	0	+6	42

1) For experimental and theoretical details, see W. L. Bragg and J. West, Z. Krist. 69, 418. 1928. 2) The author is also indebted to Dr. Jackson of the Manchester Museum for the gift of an apatite crystal.

Table II.

Powder diagram of apatite.

$$\sin^2 \theta = \theta \cdot 0.008993 (h^2 + hk + k^2) + 0.01239 l^2 (Cu K_{\alpha}).$$

Indices	θ exp.	$\sin^2 \theta$ exp.	$\sin^2 \theta$ calc.	Intensity est.	F calc.	Number of planes
200	40° 58'	.0362	.0360	4	— 42	6
444	41 29	.0396	.0394	4	— 30	42
204	—	—	.0484	—	+ 47	42
002	42 55	.0499	.0496	4.5	— 424	2
402	44 6	.0592	.0586	4.5	— 42	42
420}	44 37	.0637	.0630	2	{ — 23	6
240}					{ — 57	6
424}	46 3	.0764	{ .0754	> 40	{ — 62	42
244}			{ .0754		{ — 92	42
442}			{ .0766		{ + 87	42
300	46 38	.0820	.0809	6	+ 424	6
202	47 40	.0874	.0856	4	— 30	42
304	47 49	.0936	.0933	4.5	+ 39	42
220	—	—	.1079	—	— 20	6
422}	49 38	.1129	.1126	4.5	{ + 32	42
242}					{ — 32	42
430}	20 5	.1480	.1469	4.5	{ + 118	6
340}					{ — 2	6
224	—	—	.1203	—	— 32	42
403	—	—	.1205	—	— 28	42
424}	24 44	.1306	.1305	4	{ + 24	42
344}					{ —	42
302	—	—	.1305	—	+ 28	42
443	24 58	.1400	.1385	4	+ 25	42
400	—	—	.1439	—	— 32	6
203	22 45	.1496	.1475	4	+ 30	42
230}	—	—	.1529	—	{ — 64	6
320}					{ —	6
404	—	—	.1563	—	+ 42	42
222	23 28	.1586	.1575	4.5	+ 408	42
432}	24 49	.1696	.1665	3	{ — 43	42
342}					{ — 52	42
423}	24 52	.1768	.1745	5	{ + 42	42
243}					{ + 60	42
204}	25 27	.1847	.1833	3	{ + 45	42
324}					{ + 38	42
440}	25 54	.1908	.1889	3	{ + 74	6
440}					{ + 75	6
303	—	—	.1926	—	— 19	42
402	26 45	.1956	.1935	3	— 70	42
004	26 43	.2022	.1983	2.5	+ 204	2
444	—	—	.2042	—	— 9	42

Table II (continued).

Indices	θ exp.	$\sin^2 \theta$ exp.	$\sin^2 \theta$ calc.	Intensity est.	F calc.	Number of planes
444	—	—	.2013	—	+ 43	42
404	—	—	.2072	—	+ 6	42
223	—	—	.2194	—	+ 12	42
232}	28° 7'	.2220	.2205	4.5	{ - 26	42
322}					{ - 38	42
500	—	—	.2248	—	+ 40	6
444	—	—	.2252	—	+ 25	42
433}	28 43	.2309	.2284	4	{ - 20	42
343}					{ - 36	42
204	—	—	.2342	—	- 45	42
504	—	—	.2372	—	+ 40	42
442}	—	—	.2375	—	{ - 22	42
412}					{ - 42	42
330	—	—	.2428	—	+ 23	46
240}	30 48	.2546	.2518	2	{ - 54	6
420}					{ + 40	6
334	—	—	.2552	—	+ 39	42
403	—	—	.2554	—	- 9	42
424}	30 54	.2542	.2642	2	{ - 27	42
244}					{ - 35	42
244}	—	—	.2642	—	{ - 39	42
424}					{ - 6	42
502	34 40	.2755	.2744	3	- 40	42
450}	—	—	.2788	—	{ - 49	42
510}					{ - 29	42
304}	32 40	.2834	.2794	4	{ + 54	42
233}			.2824		{ - 60	42
323}					{ - 53	42
454}	32 45	.2927	.2942	3	{ - 27	42
514}					{ - 69	42
332}			.2924		{ + 58	42

Remarks to Table II. Indices are given for the simple hexagonal cell. Reflexions hkl and $kh\bar{l}$ have the same θ , but their F -values are different, owing to the symmetry of the space group ($h0l$ and $0h\bar{l}$ have the same F^2 s).

These F -values of Table I have been used for deducing the structure. No correction for extinction was applied to the measured intensities; there are only three reflexions, for which this correction would be appreciable if extinction were serious (002, 004, 300), but the form of the intensity peaks suggests a small extinction. Further support for the deduced structure is provided by estimated intensities on a powder

diagram of apatite with $\text{CuK}\alpha$ -radiation (Ni -filtered). In Table II, the F -values of all possible reflexions up to $\sin^2 \theta = 0.3$ are calculated and compared with the estimated intensities. The agreement of the calculated F -values and the experimental data is quite satisfactory; it could be still further improved by slight adjustments of the parameters. In view of the laborious nature of the calculations and the smallness of the possible adjustments, no attempt was made in this direction.

Analysis of the structure.

The only assumption made in deducing the structure is the existence of (PO_4) groups, consisting of a tetrahedral arrangement of O^{--} ions of about 2.6 \AA diameter around the P^{5+} ion. Such groups have been found by J. West¹⁾ in KH_2PO_4 by means of exact Fourier analysis. The author is much indebted to Mr. West for the use of the results of his investigation, especially the experimental F -curves of oxygen (O^{--}) and phosphorus (P^{5+}).

The unit cell contains six P ions²⁾, which could be in positions

$$2 + 2 + 2 \quad (1)$$

$$4 + 2 \quad (2)$$

$$6 \quad (3)$$

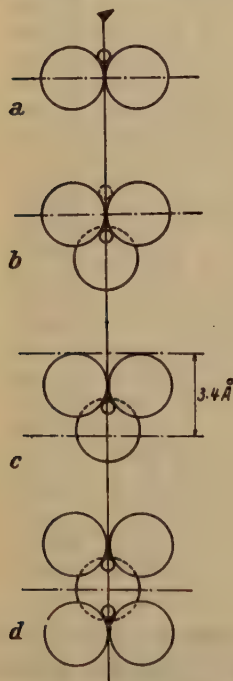


Fig. 2.

Since P ions are centres of tetrahedra, they cannot be at symmetry centres [point positions (b)]. The remaining twofold positions (a), (c) and (d) are all on trigonal axes³⁾, at the intersection with the reflexion planes. If we place the P ions in these positions, oxygens would be intersected by the reflexion planes (Fig. 2a). Case (1) must be rejected, because O ions must lie either on the reflexion planes or at least 1.3 \AA from them.

In case (2), P ions would lie on the trigonal axes. If three O ions of the (PO_4) group were on the reflexion planes, the P ion reflected by the plane would come too near to the other one (Fig. 2b) and form two (PO_4) tetrahedra with

1) J. West, Z. Krist. 74, 356. 1930.

2) For convenience, we write instead of P^{5+} and O^{--} ions, P and O respectively.

3) Hexagonal screw axes are also trigonal rotation axes in our space group.

a common face, an entirely improbable feature. The distance apart of the two reflexion planes $(004)_{\frac{1}{2}}$ and $(004)_{\frac{1}{2}}$ being $c/2 = 3.4 \text{ \AA}$ only, if we place three O ions just 1.3 \AA from a reflexion plane, then the fourth oxygen would be intersected by the other plane Fig. 2c). Lastly, if one oxygen were just on the reflexion plane, we should have two (PO_4) groups with a common corner, i. e. a (P_2O_7) group (Fig. 2d). This is not indicated by chemical considerations and it is quite incompatible with the experimental F -values of the c -spectra.

There remains case (3). Positions at symmetry centres being rejected, the P ions can only lie on the reflexion planes. That fixes at once the c -coordinates of the O ions, of which twelve (2×6) must lie on the reflexion planes, whilst the remaining twelve are in a general position and touch the planes.

A valuable help is furnished by the fact, that the F -value of (0046) is equal (within the experimental error) to the maximum value. Therefore all θ_3 parameters are divisible by $360^\circ/16$ i. e. $22\frac{1}{2}^\circ$. This gives for the 12 oxygens in the general position $\theta_3 = 22\frac{1}{2}^\circ$, in very good agreement with the value calculated from the assumption of O ions of 1.3 \AA diameter touching the reflexion plane, which is 22° . The existence of (PO_4) ions of the dimensions assumed in the beginning obtains in that way an experimental proof.

Fluorine ions lie in one of the twofold positions of the cell. Their θ_3 coordinates are either 0° or 90° , so they contribute fully to 004, 008 etc.

Contributions of Ca ions to the F -values of the c -reflexions may be now calculated for 004, 008 etc. since we know the θ_3 parameters of all other ions of the cell.

	θ_3	Contr. to (004)	F	(008)	F	(0042)	F
6 $O_I + 6 O_{II}$	90°	$+12$	$+47$	$+12$	—	$+12$	$+8$
12 O_{III}	$22\frac{1}{2}^\circ$	—	$+33$	-12	$+18$	—	$+9$
6 P	90°	$+6$	$+40$	$+2$	$+3$	$+2$	$+2$
2 F	0° or 90°	$+2$					
			$+90$		$+24$		$+49$
			$+133$		$+99$		$+55$
			$+98$		$+78$		$+36$
			144		66		42
			$40 \times F_{Ca}$				

The experimental F 's must be positive, since even the full negative contribution of all Ca ions could not outweigh the positive contributions of the other ions calculated above. Therefore Ca contributions are also

positive. Since they equal within the experimental error the full contribution of ten *Ca* ions, the latter must lie at $\theta_3 = 0^\circ$ or $\theta_3 = 90^\circ$.

The ten *Ca* ions can be placed in the following ways:

$$2 + 2 + 2 + 4 \quad (1)$$

$$2 + 4 + 4 \quad (2)$$

$$2 + 2 + 6 \quad (3)$$

$$4 + 6 \quad (4)$$

In cases (1), (2) and (4) one set of four is occupied by *Ca* ions. Since the *c*-coordinate of each *Ca* is either 0° or 90° , the fourfold position can only lie on the trigonal axes and not on the hexagonal screw axes, which contain no fourfold positions with $\theta_3 = 0^\circ$ or 90° . Case (2) is therefore excluded, because there is no room on the trigonal axes for two sets of 4 *Ca* ions ($4 c_a = 8.4 \text{ \AA}$, whilst $c = 6.88 \text{ \AA}$ only).

If there are four *Ca* ions on trigonal axes, their θ_3 must be 0° (positions on these axes with $\theta_3 = 90^\circ$ being twofold). Then there is no room for other *Ca* ions in two kinds of the existing twofold positions, which are also on the trigonal axes; that excludes case (1).

The decision between the remaining possibilities will be given by the contributions of the *Ca* ion to the *F*-values of (002), (006), (0040) and (0044).

	θ_3	(002)	<i>F</i>	(006)	<i>F</i>	(0040)	<i>F</i>	(0044)	<i>F</i>
6 <i>O</i> _I + 6 <i>O</i> _{II}	90°	$\left. \begin{matrix} -12 \\ + 8.5 \end{matrix} \right\} - 3.5$	-24	$\left. \begin{matrix} -12 \\ - 8.5 \end{matrix} \right\} - 20.5$	-45	$\left. \begin{matrix} -12 \\ - 8.5 \end{matrix} \right\} - 20.5$	-20	$\left. \begin{matrix} -12 \\ + 8.5 \end{matrix} \right\} - 2.5$	-2
12 <i>O</i> _{II}	$22\frac{1}{2}^\circ$								
6 <i>P</i>	90°	-6	-52	-6	-24	-6	-5	-6	-5
2 <i>F</i>	90° or $0^\circ \pm 2$		± 16	± 2	± 6	± 2	± 2	± 2	± 4
			- 92		- 75		- 35		- 8
			or - 60		- 63		- 31		- 6
			<i>F</i> ^{exp.} - 135		- 85		- 39		- 15
			<i>Ca</i> contr. - 43		- 10		- 4		- 7
			or - 75		- 22		- 8		- 9
			$2 \times F_{Ca}$ 82		17		11		7

Since we do not yet know whether the fluorine ions are at height 0° or 90° , we obtain two possible values for the *Ca* contributions. All *F*'s mentioned here must be negative, since even the full positive contribution of ten *Ca* ions could not raise the calculated negative contributions of *P* and *O* ions to values of the observed *F*'s with positive sign. Therefore the *Ca* contributions are also negative.

The possibilities still remaining, (3) and (4) can be subdivided in the following way:

	<i>Ca</i> contribution to (002) etc.
(3) a) 2 <i>Ca</i> at 0°, 2 <i>Ca</i> at 90°, 6 <i>Ca</i> at 0°	+ 6
b) 2 + 2 <i>Ca</i> at 90°, 6 <i>Ca</i> at 0°	+ 2
c) 2 <i>Ca</i> at 0°, 2 <i>Ca</i> at 90°, 6 <i>Ca</i> at 90°	— 6
d) 2 + 2 <i>Ca</i> at 90°, 6 <i>Ca</i> at 90°	— 10
(4) a) 4 <i>Ca</i> at 0°, 6 <i>Ca</i> at 0°	+ 10
b) 4 <i>Ca</i> at 90°, 6 <i>Ca</i> at 0°	+ 2
c) 4 <i>Ca</i> at 0°, 6 <i>Ca</i> at 90°	— 2
d) 4 <i>Ca</i> at 90°, 6 <i>Ca</i> at 90°	— 10

The *Ca* contributions calculated above are in all the four cases, [(002), (006), (0040) and (0044)] near to -2 and very different from all other possibilities. Therefore case (4) *c* gives the *c*-coordinates of the *Ca* ions. Knowing this fact, we see also, that we get a better agreement with fluorine ions at height 90° than in the other case (0°).

At the present stage, we know following data about the positions of ions in the unit cell: There are 6 (PO_4) groups, with their central *P* ions and two of their oxygen ions each lying on the reflexion planes, whilst the remaining two oxygens of the tetrahedra touch the planes ($\theta_3 = 22\frac{1}{2}^\circ$). Four *Ca* ions are on the trigonal axes at $\theta_3 = 0^\circ$; six *Ca* ions are on the reflexion planes, but not in the twofold positions. The two fluorines are on the hexagonal screw axes at height $\theta_3 = 90^\circ$. The further questions is to determine the θ_1 and θ_2 coordinates of the *Ca*, *P* and *O* ions, which is facilitated by the tetrahedral arrangement of the (PO_4) group.

Since there are 10 parameters θ_1 and θ_2 left, their deduction can not be done directly from the *F*-values. We have only one strong reflexion from the prism faces, i. e. (300), but its *F*-value is also very far from being normal.

Symmetry considerations, however, combined with our present knowledge of ionic radii, supply further means for restricting the possible range of parameters. We may exclude certain areas of the reflexion plane for oxygen ions in the following way: (a) Fluorine ions being at the corners of the reflexion planes ($\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$) on the hexagonal screw axes, no oxygen centre on the reflection planes can be nearer to the hexagonal screw axes than 2.6 Å, this being the minimum distance *F*—*O*; (b) No oxygens can be on trigonal axes and they must lie at least 4.5 Å away from them, in order to keeping the minimum *O*—*O* distance 2.6 Å; (c) For the same reason, no oxygen in the general position can lie on the digonal screw axes; the minimum distance from the digonal screw axes is 4.02 Å, as found by simple geometrical construction.

In Fig. 3., we see the available area of the reflexion planes largely diminished by these conditions. Since there are four Ca ions on the trigonal axes at height $\theta_3 = 0^\circ$, the distance $Ca - O$ being 2.35 \AA and the difference in height 90° i. e. 4.72 \AA , the horizontal distance of the oxygens on the reflexion plane from the trigonal axes will be 4.6 \AA , they lie nearly on the border of the allowed area.

For keeping the electrostatic equilibrium, it is also necessary that fluorines be in contact with positive ions. The latter can be only the remaining six Ca ions on the reflexion planes; the distance $Ca - F$ is also 2.35 \AA .

By now trying to find room for the Ca ions and (PO_4) tetrahedra under existing conditions, a narrow region only remains for possible arrangements. This arrangement, found partly by geometrical methods, was tested by the experimental F -values, as seen in Tables I and II and gave a very satisfactory agreement. As mentioned above, this agreement could be still further improved by small adjustment of the parameters.

The parameters found are the following.

	θ_1	θ_2	θ_3	x/a	y/a	z/c	x	y	z
2 F	0°	0°	90°	0	0	0.250	0 \AA	0 \AA	4.72 \AA
4 Ca_I	120	240	0	0.333	0.333	0	3.12	6.25	0
6 Ca_{II}	90	0	90	0.250	0	0.250	2.34	0	4.72
6 P	150	150	90	0.446	0.364	0.250	3.90	3.38	4.72
6 O_I	120	180	90	0.333	0.500	0.250	3.12	4.68	4.72
6 O_{II}	246	168	90	0.600	0.467	0.250	5.62	4.37	4.72
12 O_{III}	120	90	$22\frac{1}{2}$	0.333	0.250	0.062	3.12	2.34	0.43

The projection of part of the structure on the plane (001) is shown in Fig. 4.

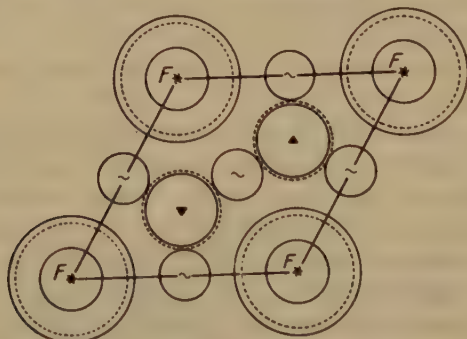


Fig. 3. Forbidden areas for oxygen ions.

Big full circles around hexagonal screw axes and trigonal axes; forbidden areas for oxygens on the reflexion planes. Full circles around digonal screw axes; forbidden areas for oxygens touching the reflexion planes. Dotted circles around trigonal axes: geometrical places of 6 oxygens. Dotted circles around hexagonal screw axes: geometrical places of 6 calciums.

Discussion of the structure.

The (PO_4) groups of the cell are independent and no deviation from the regular tetrahedral form nor from the known ionic radii is indicated by the experimental data. There are two kinds of Ca ions in apatite.

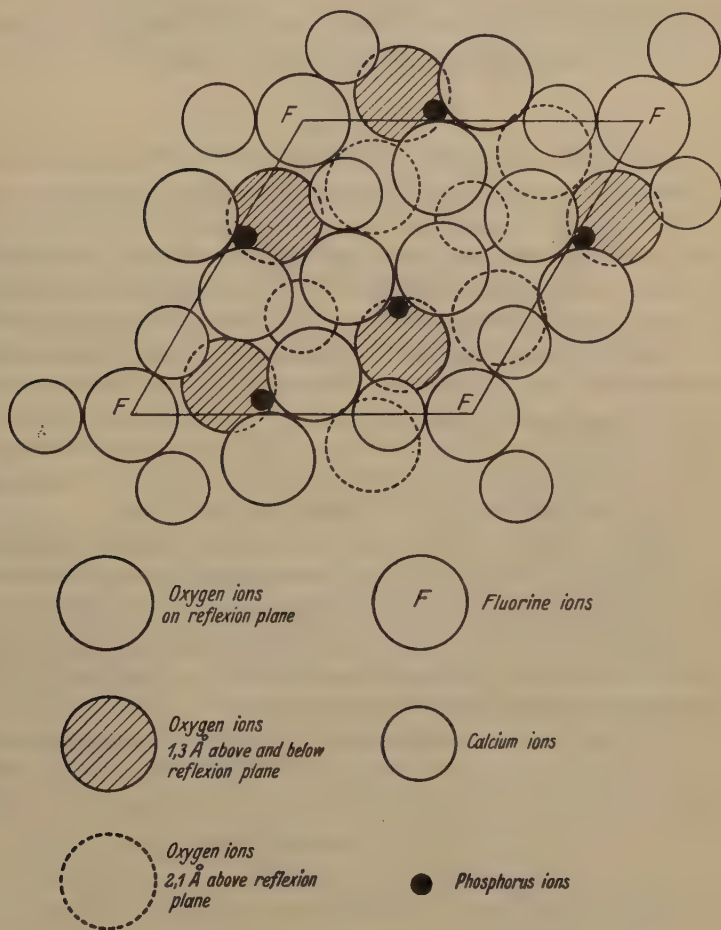


Fig. 4.

One set of four calciums lies on trigonal axes, surrounded by a polydron of 6 O ions on the reflexion planes, forming an approximate prism extended along a trigonal axis. The 6 Ca ions on the reflexion planes are surrounded by an irregular polyhedron of one fluorine and five oxygen

ions¹⁾. Fluorines are at the centres of regular triangles of Ca ions on the planes.

The structure suggests no prominent cleavage nor twinning. In fact, no cleavage is observed and twins are very rare.

— In conclusion, the author wishes to express his warmest thanks to Prof. W. L. Bragg, F. R. S., for his constant interest in this work. During the course of this work, the author was in receipt of a travelling research fellowship of the Hungarian Board of Education.

Summary.

The crystalline structure of apatite $(CaF)Ca_4(PO_4)_3$ has been completely determined by means of absolute intensity measurements and a powder diagram. The edges of the hexagonal cell are $a = 9.37 \pm 0.04 \text{ \AA}$; $c = 6.88 \pm 0.04 \text{ \AA}$; the space group is C_{6h}^2 . There are six (PO_4) groups in the cell, 4 Ca ions on the trigonal axes, surrounded prismatically by 6 O ions and 6 Ca ions surrounded by an irregular polyhedron of a fluorine and five oxygens. Fluorines are at the corners of the reflexion planes touching 3 Ca ions each.

Received August 3rd, 1930.

4) Four of the oxygen ions and the fluorine are at a distance of about 2.3 \AA from the calcium, the distance of the fifth oxygen is about 2.7 \AA .

Anmerkung: Die Arbeit des Herrn St. Náray-Szabó »The structure of apatite« ist am 3. August bei Herrn Professor Ewald eingegangen; am 18. August lief die Arbeit des Herrn Mehmel »Über die Struktur des Apatits I.« bei Herrn Professor Niggli ein. Kleine Verzögerungen in der Drucklegung haben leider bewirkt, daß die erst eingegangene Arbeit des Herrn St. Náray-Szabó etwas später zum Abdruck gelangt als die Arbeit des Herrn Mehmel. Über die Unabhängigkeit der beiden Untersuchungen ist ohnehin jeder Zweifel ausgeschlossen.

Die Redaktion der Zeitschrift für Kristallographie:

P. Niggli.

28. Die Absorption mangan- und chromgefärbter synthetischer Spinelle.

Von

K. Schloßmacher in Königsberg i. Pr.

(Mit 2 Textfiguren.)

Nachdem in der Untersuchung über die »Absorption und Lichtbrechung der roten, blauen und violetten Spinelle von Ceylon« (diese Zeitschrift 72, 447. 1930) die gemeinsame Farbwirkung zweier farbgebender Substanzen von einfachen Absorptionsverhältnissen an den violetten Spinellen verfolgt worden war, schien es von Interesse, die Überlagerung komplizierterer Typen von Absorptionsspektren zu studieren. Bei den violetten Spinellen hatte es sich um zwei verhältnismäßig einfach gebaute Spektren mit 1—2 Maxima und Minima der Absorption im Gebiet von $\lambda = 400\text{—}600\text{ m}\mu$ ohne irgendwelche Absorptionsstreifen gehandelt. Es lag nun nahe, den einfachen Fall eines Spektrums, wie ihn chromgefärbte Spinelle darbieten, mit dem ganz anderen Typus eines an Absorptionsstreifen reichen Spektrums zu kombinieren. Dazu erschien als neu zu wählende farbgebende Substanz besonders das Mangan mit seinen zahlreichen Absorptionsbanden geeignet.

Der Verfasser verdankt der Freundlichkeit der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Bitterfeld die Herstellung eines synthetischen Materials, das für diesen Zweck außerordentlich dienlich war. Es waren synthetische Spinelle, die gleichzeitig mit Mangan und Chrom angefärbt wurden:

- a) 0,5% Cr_2O_3 , Farbe hellkarmin, Präp. Nr. 18.
- b) 0,5% Cr_2O_3 + 0,2% Mn_2O_3 , Farbe hellkarmin, Präp. Nr. 20.
- c) 1% Cr_2O_3 + 0,2% Mn_2O_3 , Farbe etwas dunkler hellkarmin, Präp. Nr. 21.
- d) 1,5% Cr_2O_3 + 0,2% Mn_2O_3 , Farbe noch dunkler karmin, Präp. Nr. 19.
- e) 1% Mn_2O_3 , farblos.

Nach den Angaben der Hersteller handelt es sich um Spinelle der Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ohne Tonerdeüberschuss. Nur solche

Spinelle kann man durch Chrom bzw. Mangan rot färben; bei höherem Tonerdegehalt erhält man mit denselben Farbstoffen grüne Birnen. Diese Spinelle ohne Tonerdeüberschuß besitzen jedoch ungünstige Schmelzpunktverhältnisse, so daß sie für eine technische Herstellung großer klarer Birnen nicht brauchbar und deswegen von keiner praktischen Bedeutung sind.

Die Messung der Durchlässigkeiten im Bereich von $\lambda = 400-600 \text{ m}\mu$ wurde mit der Photozelle in der gleichen Weise, wie es bei der Untersuchung über die Absorption bei synthetischen blauen Spinellen (diese Zeitschrift 74, 44. 1930) geschehen ist, ausgeführt. Es gelten also hier dieselben Angaben über Meßgenauigkeit usw. Die Spaltbreite wurde wieder zu $0,05 \text{ mm}$ gewählt, so daß die Messungen streng monochromatisch im Umfang einer Wellenlängeneinheit (im Blau und Violett noch weniger) vorgenommen wurden. Frl. stud. phil. J. Fehrenz dankt der Verfasser für ihre Mitarbeit an der Photozelle. Es ist auch hier wieder sehr zu bedauern, daß die Untersuchungen wegen der Unmöglichkeit der Beschaffung eines Ultraviolettmonochromators und eines Hochvakuumthermoelements nicht weiter ins Ultraviolett und ins Rot ausgedehnt werden konnten.

Ergebnis der Messungen.

Die gemessenen Durchlässigkeitswerte (δ) der Präparate 18, 19, 20, 21 sind in den folgenden Tabellen 1—4 und den Fig. 1 und 2 dargestellt. Fig. 1 zeigt die Präparate 18 (mit $0,5\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$) und 19 (mit $4,5\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 0,2\% \text{ Mn}_2\text{O}_3$), Fig. 2 die Präparate 20 (mit $0,5\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 0,2\% \text{ Mn}_2\text{O}_3$) und 21 (mit $1\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 0,2\% \text{ Mn}_2\text{O}_3$).

Tabelle 1.

Präparat Nr. 18.

$0,5\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$, Roter Spinell, I. G. Farbenindustrie Bitterfeld.

Plattendicke: $4,470 \text{ mm}$.

λ	δ	λ	δ	λ	δ
600	4,752	535,4	4,803	450	4,769
589,3	4,810	515	4,744	440	4,803
575	4,855	500	4,698	430,8	4,862
565	4,909	486,4	4,691	428	4,864 ₅
560	4,938	480	4,679	425	4,864
555	4,903	470	4,673	420	4,841
550	4,868	460,8	4,719	410,2	4,658

Tabelle 2.

Präparat Nr. 20.

0,5 % Cr_2O_3 Roter Spinell, I. G. Farbenindustrie Bitterfeld.
0,2 % Mn_2O_3

Plattendicke: 0,860 mm.

λ	δ	λ	δ	λ	δ
600	1,307	540	1,432	487,5	1,299
589,3	1,346	538	1,424	485	1,297
582,5	1,364	536	1,440	482,5	1,304
575	1,374	535	1,386	480	1,334
572,5	1,380	534	1,397	477,5	1,321
570	1,384	532	1,389	475	1,340
568	1,400	530	1,384	472,5	1,314
566	1,375	525	1,375	460	1,354
564	1,384	520	1,364	450	1,374
562	1,392	515	1,356	435	1,423
560	1,444	510	1,353	432,5	1,437
558	1,390	507,5	1,338	430	1,482
556	1,373	505	1,333	427,5	1,453
554	1,397	502,5	1,326	425	1,477
552	1,444	500	1,337	422,5	1,489
550	1,405	497,5	1,294	420	1,477
548	1,444	495	1,307	417,5	1,493
546	1,410	492	1,303	415	1,523
544	1,400	490	1,292	410	1,499
542	1,432				

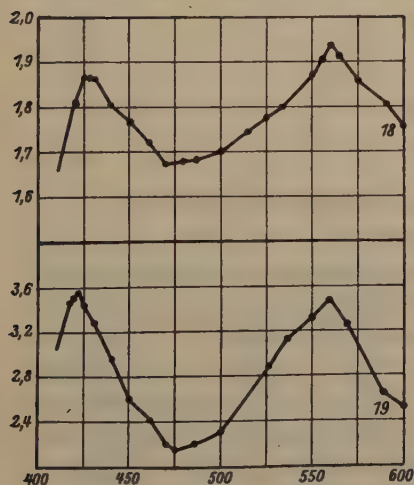


Fig. 1.

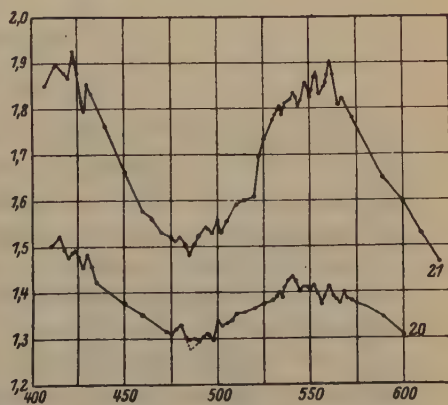


Fig. 2.

Tabelle 3.

Präparat Nr. 24.

1% Cr_2O_3
 0,2% Mn_2O_3 Roter Spinell, I. G. Farbenindustrie Bitterfeld.

Plattendicke: 4,068.

λ	δ	λ	δ	λ	δ
620	4,465	540	4,824	485	4,482
640	4,528	538,75	4,846	482,5	4,504
660	4,596	537,5	4,843	480	4,520
589,3	4,648	536,25	4,804	477,5	4,542
572,5	4,784	535	4,784	475	4,549
567,5	4,822	533,75	4,804	470	4,534
565,5	4,806	532,5	4,795	465	4,564
562,5	4,874	531,25	4,785	460	4,578
559,5	4,872	530	4,775	450	4,664
558,75	4,852	525	4,733	440	4,762
557,5	4,845	522,5	4,696	432,5	4,833
555	4,828	520	4,609	430	4,853
553,75	4,868	515	4,600	428,75	4,803
552,5	4,867	510	4,590	427,5	4,815
551,25	4,842	505	4,553	425	4,875
550	4,822	502,5	4,530	423,75	4,902
548,75	4,846	500	4,553	422,5	4,927
547,5	4,856	497,5	4,528	420	4,867
545	4,847	495	4,538	417,5	4,878
543,75	4,840	490	4,524	412,5	4,895
542,5	4,825	487,5	4,506	407,5	4,854
541,25	4,833				

Tabelle 4.

Präparat Nr. 49.

1,5% Cr_2O_3
 0,2% Mn_2O_3 Roter Spinell, I. G. Farbenindustrie Bitterfeld.

Plattendicke: 4,304 mm.

λ	δ	λ	δ	λ	δ
600	2,529	500	2,308	440	2,955
589,3	2,649	486,4	2,202	430,8	3,274
570	2,240	478	2,458	423	3,437
560	2,477	475	2,443	422,5	3,553
550	2,344	470	2,499	420	3,507
535,4	3,108	460,8	2,430	417,5	3,469
527	2,854	450	2,592	410	3,063

Die in Fig. 4 dargestellten Kurven sind durchaus übereinstimmend. Kurve 18 ist die reine Chromkurve. Kurve 19 zeigt keinerlei Andeutung des Manganzusatzes, der hohe Chromgehalt (4,5 %) beherrscht vielmehr gegenüber dem relativ geringen Mangangehalt (0,2 %) durchaus den Verlauf der Absorption. Ganz anders sind diese Verhältnisse in Fig. 2. Man sieht in den beiden Kurven die allgemeine Gestalt der Chromkurve, diese ist aber im einzelnen in bestimmten Gebieten des Spektrums stark durch die Mitwirkung des Mangans als farbgebender Substanz differenziert. Man erkennt in den zahlreichen, scharf ausgeprägten Maxima (= Absorptionsstreifen) deutlich das Vorhandensein der für das Mangan in anderen seiner Verbindungen so charakteristischen selektiven Absorption. Die relativ geringeren Chromgehalte lassen also hier das Mangan zur Wirksamkeit kommen.

Die zahlreichen Maxima und Minima der Kurven 20 und 21 lassen sich zwangslos in drei Gruppen von Absorptionsstreifen (s. Tabelle 5) einteilen.

Tabelle 5.

I. Gruppe Präparat Nr.		II. Gruppe Präparat Nr.		III. Gruppe Präparat Nr.	
20	21	20	21	20	21
Max. 568	567,5	Min. 504,5	502,25	Max. 430	430
Min. 566	565,5	Max. 500	500	Min. 427,7	428,5
Max. 560	560,5	Min. 497,5	497,5	Max. 423,5	422,5
Min. 556	555	Max. 494	493,5	Min. 420	420
Max. 552	553,25	Min. 490	—	Max. 415	413
Min. 550	550	Max. 487,5	—		
Max. 547	547,5	Min. 485	485		
Min. 544	544	Max. 480	480		
Max. 544	544,25	Min. 475	477,5		
Min. 535	535				
Max. 534	533,75				

In der zweiten Gruppe ist bei Präparat 21 eine Lücke vorhanden, die auf das Minimum bei 490 und das Maximum bei 487,5 entfällt. Die Aufklärung gibt die punktierte Linie in Fig. 2. Diese weist auf das Minimum von 485 von Präparat 21 hin, das kleine Kurvenstück zwischen 482,5 und 490 bei Kurve 20 ist eine bei Präparat 21 nicht vorhandene Einschaltung, die offenbar durch den höheren Mangangehalt von 20 gegenüber 21 bedingt ist. Es ist dies die einzige Stelle, wo der Unterschied beider Spinelle im Mangangehalt in der Absorption sichtbar wird.

Ganz außerordentlich bemerkenswert ist die bis auf eine Wellenlängeneinheit genaue Übereinstimmung der Lage der zahlreichen Ab-

sorptionsmaxima und -minima beider Kurven, die sich aus der Fig. 2 und der Gegenüberstellung in Tabelle 5 ergibt. Eine solche Präzision kann nicht als eine Zufälligkeit, sondern nur als eine objektive und zuverlässige angesehen werden. Es ist dies ein Beweis dafür, daß sich mit der Photozelle sehr wohl die feineren Ausgestaltungen eines Spektrums erfassen lassen. Es wäre durchaus möglich gewesen, soweit die Leistungsfähigkeit der Photozelle ausschlaggebend ist, eine Kurve mit einer noch größeren Annäherung an das tatsächliche Spektrum zu erzielen; die Beschränkung gab in diesem Falle die Leistung des zur Verfügung stehenden Monochromators, dessen Dispersion (bei minimalster Spaltweite) keine weitere Auflösung zuließ.

Ausdrücklich muß betont werden, daß sich aus der Ordinatenhöhe der beiden Kurven, die (im selben Maßstab gezeichnet) viel stärkere Schwankungen bei 24 als bei 20 aufweist, nichts über die wechselweise Einwirkung der beiden farbgebenden Substanzen in bezug auf die Intensität der Absorption schließen läßt, da die Durchlässigkeiten von Platten ganz verschiedener Dicke dargestellt sind. Für einen solchen Vergleich wäre die Berechnung der Absorptionsindizes notwendig gewesen, die aber in diesem Zusammenhang nicht weiter von Interesse sind.

Vergleich mit Absorptionsspektren des Mangans und des Chroms in der Literatur.

Die so charakteristischen, auf den Mangan Gehalt als farbgebende Substanz zurückführbaren zahlreichen Absorptionsstreifen der Spinelle Nr. 20 und 24 legen den Versuch nahe, nach einer Parallelisierung mit den Spektren anderer Manganverbindungen und Lösungen von Mangansalzen zu suchen. Das in der Literatur mitgeteilte Material zeigt nur beim Kaliumpermanganat ein deutliches Spektrum mit selektiver Absorption. Bei allen übrigen Manganverbindungen und -lösungen ist nichts derartiges festgestellt worden. Entweder sind also die in Rede stehenden Spinelle und das Kaliumpermanganat Sonderfälle, oder die in den übrigen Fällen angewendeten Methoden reichten nicht aus, etwa vorhandene Feinstrukturen zu erfassen. Es scheint fast, als ob die letztere Annahme das Richtige trifft. Versuche mit den Spinellen haben gezeigt, daß auch bei diesen auf dem Spektroskop keine Spur der Feinstruktur zu sehen ist. Und für die Mehrzahl der Manganverbindungen und -lösungen findet man in der Literatur überhaupt nur qualitative Schilderungen spektroskopischer Befunde, die summarisch größere Durchlässigkeits- und Absorptionsgebiete angeben. Überall da, wo optisch-photometrische Methoden angewandt worden sind, ist die relativ große Spaltweite am Monochromator ein Hindernis für feinere Spektralaufnahmen.

Tabelle 6.

[illegible]

Für Kaliumpermanganatlösungen sind eine ganze Reihe zahlenmäßiger Angaben über die Lage von Absorptionsstreifen in Kaisers Handbuch der Spektroskopie, 8, 445 (1905) gesammelt. Die dortigen Werte sind untereinander mit einer Genauigkeit von einigen Wellenlängeneinheiten in Übereinstimmung. Manche der Absorptionsstreifen sind von zahlreichen Beobachtern gefunden, andere nur von einzelnen. Den Vergleich dieser Zusammenstellung mit den Ergebnissen der Messungen an den beiden synthetischen Spinellen Nr. 20 und 24 gibt Tabelle Nr. 6. Spalte I enthält die Lage der Absorptionsmaxima der Spinelle 20 und 24, Spalte II die Absorptionsstreifen aus Kaysers Handbuch (die Zahlen in Klammern geben dabei die Anzahl der Beobachter an, die geschweiften Klammern die Kaysersche Kolonneneinteilung). In den darauffolgenden Jahren sind noch mehrfach Angaben über Absorptionsspektren von Kaliumpermanganatlösungen gemacht worden, deren Zahlen in der Tabelle 6 unter den Spalten III bis IX enthalten sind. Es sind folgende Autoren:

- III. Formanek, Qual. Spektralanalyse. II. Aufl. 1905. S. 434.
- IV. Hantzsch u. R. H. Clark, Z. physikal. Ch. **68**, 367. 1908.
- V. Th. R. Merton, J. Chem. Soc. London **99**, 637. 1914.
- VI. W. N. Hartley, J. Chem. Soc. London **101**, 826. 1912.
- VII. Jaeschke u. Meyer, Z. physikal. Ch. **83**, 284. 1913. (Kurve für 0,044% *Mn*, Werte geschätzt.)
- VIII. G. u. H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse. 1919. S. 203.
- IX. A. Hagenbach u. R. Percy, Helv. chim. Acta **5**, 462. 1922.

Verfolgt man die Horizontalreihen der Tabelle, so findet man bei einer ganzen Anzahl von Fällen, daß mit großer Präzision die Absorptionsmaxima der synthetischen Spinelle mit Absorptionsstreifen der Kaliumpermanganatlösungen zusammenfallen. In anderen Fällen fehlen die Repräsentanten auf der einen oder anderen Seite. Spalte X gibt das Ergebnis eines derartigen Vergleiches. Betrachtet man in dieser Spalte die Verteilung der Übereinstimmung über das Spektrum, so findet man die auffallende und wesentliche Tatsache, daß eine restlose Übereinstimmung für das Gebiet von 570 bis 540 besteht. Dieses Gebiet ist der Kern der Gruppe I von Tabelle 5. Nur an den beiden Enden dieser Gruppe, bei 574 und 534 ist keine Deckung vorhanden; diese beiden Ausnahmen sind vielleicht durch ihre Grenzlage zu verstehen. Für die Gruppe I kann man also wohl sagen, daß sie (bis auf ihre randlichen Annahmen) bei den Spinellen und den Kaliumpermanganatlösungen in gleicher Weise vorhanden ist. Für die Gruppen II und III sind dagegen bis auf schwache Andeutungen keine Übereinstimmungen vorhanden.

Mit den übrigen in der Literatur niedergelegten Beobachtungen an Manganverbindungen und -lösungen ist, wie oben bereits gesagt, keine Übereinstimmung von Streifen oder Banden zu finden, da solche nirgends

angegeben sind. Bei Jaeschke und Meyer (Lit. s. oben) haben zwar einige der Kurven Absorptionsgebiete, die sich mit den Gruppen I und III der Spinelle decken, besonders ist dies bei K_2MnO_4 und bei $Mn_2(SO_4)_3$ ausgeprägt, läßt sich aber ebenso gut für $MnCl_2$ und $MnCl_4$ herauslesen. Diese Übereinstimmungen sind zu unbestimmt, um sie weiter zu verwenden. Auch bei O. Weigel und G. Habisch (»Über Mineralfärbungen I. Die Absorption rotgefärbter Mineralien im sichtbaren Teil des Spektrums« [N. J. Min., Beil.-Bd. 57, Abt. A, 1. 1927]) und bei O. Weigel und H. Ufer (»Über Mineralfärbungen II. Die Absorption einiger rotgefärbter Mineralien und künstlicher Präparate im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums« [N. J. Min., Beil.-Bd. 57, Abt. A, 397. 1927]), die über die Absorptionsspektren einer ganzen Anzahl von manganhaltigen Mineralien und Gläsern berichten, ist keinerlei Andeutung einer selektiven Absorption zu finden. Die Kurven der Mangangläser, des Rosenquarzes, des Kunzits und des Manganspats zeigen nur die allgemeine Gestalt* von Mangankurven. Bei den meisten aller Manganverbindungen und -lösungen findet man den immer wiederkehrenden Typus: ansteigende Absorption vom Rot her bis etwa 500, starke Absorption im Blaugrün, geringe Absorption im Blau und von da an zunehmende Absorption nach dem Violett hin.

Von Interesse ist weiterhin noch ein Vergleich der Kurven des manganfreien, nur mit Chrom gefärbten Spinells Nr. 18 mit den bisher in der Literatur mitgeteilten Kurven rein roter, natürlicher und syntheti-

Tabelle 7.

	Maximum	Minimum	Maximum
I. Natürliche Spinelle.			
1. Ites: Natürlicher roter Spinell Ceylon	nicht ge- messen	—	550
2. Weigel: Hellrosa natürlicher Spinell Ceylon 125° C, Tabelle 2, S. 282		540	557
3. Weigel: Dunkelroter natürlicher Spinell Ceylon 140° C, Tabelle 2, S. 282		502	565
4. Schloßmacher: Hellrosa natürlicher Spinell Ceylon Nr. 5, Tabelle 2, S. 452		470	550
5. Schloßmacher: Dunkelroter natürlicher Spinell Ceylon Nr. 9, Tabelle 4, S. 452	—	470	550
II. Synthetische Spinelle.			
6. Weigel und Ufer: Rot I, Tabelle 42, S. 456, eigene Synthese.	nicht ge- messen	493	542
7. Weigel und Ufer: Rot II, Tabelle 43, S. 456, eigene Synthese.		485	542,5
8. Weigel und Ufer: Rot III, Tabelle 44, S. 456, I. G.-Farbenindustrie, Bitterfeld		412 497	542,5
9. Präparat 18	425—428	470	560

scher chromgefärbter Spinelle. Im wesentlichen stimmen natürlich alle Kurven überein, es gibt nur einige Differenzen in der Lage der Maxima und Minima und gewisse Unterschiede im Violett. In der Tabelle 7 sind die Maxima und Minima folgender Kurven zusammengestellt: 1. P. Ites (Preisschrift Göttingen 1903); 2. und 3. O. Weigel, N. J. Min., Beil.-Bd. 48, 1923; 4. und 5. K. Schloßmacher, Z. Krist. 72, 6, 7 und 8, 1930; O. Weigel und H. Ufer, N. J. Min., Beil.-Bd. 57, Abt. A, 1927.

Die Tabelle zeigt, daß der synthetische Chromspinell Nr. 18 in Bezug auf die Lage des Minimums bei 470 mit den vom Verfasser gemessenen roten natürlichen Spinellen (und übrigens auch einer später noch gemessenen hellrosa Platte, die genau dieselben Maxima und Minima wie die gemessenen natürlichen Spinelle hat) übereinstimmt. Das Maximum liegt dagegen um 10 Wellenlängen nach rechts verschoben. Viel größer ist die Abweichung, die sich im Violett dadurch zeigt, daß ein Maximum in der Gegend von 426 vorhanden ist, von dem bei den natürlichen Spinellen keine Spur gefunden worden ist. Es ergibt sich also, daß die synthetischen Spinelle mit dem Verhältnis $MgO:Al_2O_3 = 1:1$ von den natürlichen bemerkenswert abweichen. Der Grund kann vielleicht in der geringen Mitbeteiligung des Eisens bei den natürlichen Spinellen zu suchen sein, die O. Weigel und H. Ufer bereits N. J. Min., Beil.-Bd. 57, Abt. A, 478, 1927 andeuten, vielleicht aber auch an dem nicht genauen Zutreffen des Verhältnisses 1:1 beim synthetischen Spinell. Mit den von O. Weigel gemessenen natürlichen Spinellen (2 und 3) kann ein Vergleich nicht durchgeführt werden, da diese nur bei höheren Temperaturen gemessen sind, was nicht unerhebliche Verschiebungen mit sich bringt. Das auffallende Maximum bei 426 kann beim Vergleich mit den Weigelschen Kurven nicht diskutiert werden, da die Messungen dort nicht bis in diesen Wellenlängenbereich ausgedehnt worden sind. Dasselbe gilt für die Kurve von Ites, die nur das Maximum von 550 darstellt.

Der Vergleich mit den synthetischen Spinellen von O. Weigel und H. Ufer zeigt bei diesen zwar in der allgemeinen Gestalt den gleichen Typus; in der Lage der Maxima und Minima sind aber beträchtliche Abweichungen vorhanden. Das Maximum von Nr. 18 liegt viel weiter nach dem roten Ende, das Minimum von 470 weiter nach dem violetten Ende des Spektrums hin. Es ist sehr interessant, daß das Maximum von 426 einen Vertreter bei 412 in der Weigelschen Synthese von der I. G. Farbenindustrie Bitterfeld hat. Bei dem Vergleich aller dieser synthetischen Spinelle hat man also durchaus den Eindruck, daß Material von irgendwelchen feineren Verschiedenheiten vorliegt, die in der Synthese selbst begründet sind. Es wäre denkbar, daß das Nichteinhalten des Verhältnisses 1:1 den Grund dafür abgibt.

Zusammenfassung.

Es wurde mit der Photozelle (im Gebiet von $\lambda = 400$ bis $600 \text{ m}\mu$) die Absorption synthetischer Magnesiatonerdespinelle ohne Tonerdeüberschuß mit Chrom- und Manganfärbung gemessen. Bei den relativ höheren Mangangehalten sieht man deutlich die Überlagerung des Manganbandenspektrums auf die Chrom-Kurven. Ein Vergleich mit den in der Literatur mitgeteilten Spektren von Kaliumpermanganatlösungen zeigt, daß im Bereich von $\lambda = 540$ bis 570 eine absolute Übereinstimmung in der Lage der Absorptionsstreifen besteht, in anderen Teilen des Spektrums nur eine stellenweise. Mit den übrigen in der Literatur mitgeteilten Spektren von Manganverbindungen und Lösungen von Mangansalzen läßt sich ein Vergleich nicht durchführen, da bei diesen, wohl infolge der methodischen Beschränkungen, noch keine selektiven Spektren gefunden worden sind.

Eingegangen den 7. August 1930.

29. Über Krokoit, Lautarit und Dietzeit und deren kristallographische Beziehungen.

Von

B. Goßner und F. Mußgnug in München.

Inhalt.

Es werden aus Schichtliniendiagrammen die Gitterkonstanten von Krokoit, Lautarit und Dietzeit abgeleitet. Diese ermöglichen eine Vergleichung der drei Salze in kristallographischer Hinsicht und eine Ermittlung der molekularen Einheit des Dietzeites.

Für die Zusammensetzung des Dietzeites wird die recht komplizierte Formel $7 J_2 O_6 Ca \cdot 8 Cr O_4 Ca$ angegeben. Es gelang¹⁾ unter Annahme gewisser isomorpher Vertretungen, welche nur im geringen Umfange wirksam sind, einen wesentlich einfacheren und darum auch wahrscheinlicheren Ausdruck für den stofflichen Bestand des Mineralen zu finden. Zugleich wurde auf gewisse kristallographische Beziehungen zum Lautarit hingewiesen.

Jetzt ist, es möglich, solche Fragen auf wesentlich sicherer Lage, mit Hilfe röntgenometrischer Verfahren, zu prüfen. Wir haben diese Art von Untersuchung im Folgenden auf den Dietzeit und seine Komponente $J_2 O_6 Ca$ (Lautarit) angewandt, während wir statt der zweiten Komponente mangels geeigneter Kristalle der vergleichenden Untersuchung den Krokoit von Beresowsk zugrunde legten.

Einige der früher aufgestellten Behauptungen haben dabei tatsächlich die endgültige Bekräftigung gefunden; andere Mutmaßungen haben sich in den Grundzügen als zutreffend erwiesen, erfahren aber jetzt eine teilweise Abänderung, der eine auf erweiterter experimenteller Grundlage ruhende Sicherheit zukommt.

1. Die Gitterkonstanten von Krokoit.

Im Folgenden ist die Aufstellung gegenüber der in Hintzes Handbuch der Mineralogie benutzten insofern abgeändert, als die Achsen a und c vertauscht sind.

Die Gitterkonstanten sind

$$\begin{aligned} a &= 6,82 \text{ \AA} \\ b &= 7,48 \text{ \AA} \quad \beta = 102^\circ 33' \\ c &= 7,16 \text{ \AA} \end{aligned}$$

1) B. Goßner, Ctrbl. Min. (A) 1925, 101—103.

Dazu gehört das Verhältnis $a:b:c = 0,912:4:0,957$; nach Hintzes Handbuch ist $a:b:c = 0,9171:4:0,9602$.

Die Längen a, b, c sind aus den Reflexen 200, 400, bzw. 020, 040, 060, bzw. 002, 004, 006 abgeleitet. Mit Rücksicht auf die Raumgruppenbestimmung wurde eine größere Zahl von Parametern für verschiedene Richtungen $[hkl]$ aus Schichtlinienabständen ermittelt. Die folgende Tabelle enthält (in Å) die Gesamtheit solcher Identitätsabstände in Gegenüberstellung mit den berechneten Werten:

	[400]	[040]	[004]	[440]	[044]	[404]	[444]
Beobachtet	6,82	7,49	7,05	40,45	40,44	40,95	43,80
Berechnet	—	—	—	40,43	40,37	40,92	43,24

Aus dem Verhältnis der Parameter folgt bereits, daß das Elementarparallelepiped das einfache monokline Prisma (Translationsgruppe Γ_m) ist. Dieses enthält vier Moleküle von der Zusammensetzung CrO_4Pb . Es berechnet sich die Dichte $s = 6,00$, indem das Gewicht des Moleküles $323,2 \cdot 4,655 \cdot 10^{-24}$ g ist. Die vorliegenden Angaben sind ziemlich verschieden, 6,00 für Krokoit von Sibirien (alte Bestimmungen), 5,92 für das Mineral von Tasmanien und 6,4—6,3 für künstliche Bleichromatkristalle.

(040) reflektiert nicht in den ungeraden Ordnungen. Es kommen also mit Rücksicht auf die schon bestimmte Translationsgruppe als Raumgruppen nur C_2^2 , C_{2h}^2 , und C_{2h}^5 in Betracht. — Die weitere Entscheidung liefern Reflexe von der Form $(h0l)$. Wir haben einige Filme indiziert, auf welchen solche zu erwarten waren, mit folgendem Ergebnis: 200, 400, 002, 004, 006, 301, 341, 421, 241, 212, 312, 412, 512, 522, 30 $\bar{1}$, 34 $\bar{1}$, 44 $\bar{1}$, 54 $\bar{1}$, 21 $\bar{2}$, 34 $\bar{2}$, 32 $\bar{2}$, 40 $\bar{2}$, 44 $\bar{2}$, 52 $\bar{2}$. Die Zahl der fraglichen Reflexe $(h0l)$ ist zwar nicht sehr groß. Aber es finden sich nur solche mit $\gg h + l$ gerade«; 201, 401, 30 $\bar{2}$, 502 usw. finden sich nicht, dafür 244, 44 $\bar{4}$, 34 $\bar{2}$, 542 usw. Somit dürfte die Zuordnung zu C_{2h}^5 als hinreichend sicher gestellt gelten; zu den Gleitspiegelungsebenen gehört die Gleitkomponente $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$.

2. Die Gitterkonstanten von Lautarit.

Ein einzelner guter Kristall von der Oficina Lautaro ergab

$$\begin{aligned} a &= 7,18 \text{ Å} \\ b &= 11,38 \text{ Å} \quad \beta = 106^\circ 22' \\ c &= 7,32 \text{ Å} \end{aligned}$$

aus den Reflexen 200, 400 bzw. 020, 060, 080 bzw. 002, 004. Dazu gehört das Verhältnis $a:b:c = 0,634:4:0,643$, während A. Osann $a:b:c = 0,6334:4:0,6462$ angibt.

Vorwiegend der Raumgruppenbestimmung dient die folgende Tabelle von Parametern (in Å) für verschiedene Richtungen $[hkl]$, welche aus Schichtlinienabständen bestimmt sind:

	[400]	[040]	[004]	[440]	[044]	[404]	[444]
Beobachtet	7,48	44,35	7,39	43,89	43,40	8,68	44,47
Berechnet	—	—	—	43,43	43,50	8,70	44,30

Elementarparallelepiped ist auch hier das einfache monokline Prisma (Translationsgruppe Γ_m). Die strukturelle Einheit enthält vier Moleküle von der Zusammensetzung J_2O_6Ca . Es berechnet sich die Dichte $s = 4,50$ für ein Gewicht des Moleküles von $389,9 \cdot 4,655 \cdot 10^{-24}$ g. A. Osann fand $s = 4,59$.

Für die Raumgruppenbestimmung liegen dem Krokoit ähnliche Gesetzmäßigkeiten der Reflexionen vor. Bei der Indizierung der für das Auftreten von Reflexen $(h0l)$ günstigen Drehspektrogramme fanden sich: 200, 400, 002, 004, 442, 403, 444, 405, 425, 244, 202, 204, 446, 446, 204, 246, 245. Wieder traten nicht etwa zu erwartende Reflexe 402, 404, 204, 404, 406, 205, sondern dafür 442, 444, 244, 444, 446, 245 auf. Das ergibt die Zuordnung zu C_{2h}^5 , mit der Gleitkomponente $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ für die Gleitspiegelungsebenen $(040)_4$ und $(040)_3$.

3. Die Gitterkonstanten von Dietzeit.

Bei allen Filmen zur Ermittlung der Reflexion von (004) war die Nullschichtlinie nur ganz schwach mit Punkten besetzt. Es bereitet große Schwierigkeiten, das Verhalten dieser Netzebene mit Sicherheit zu erkennen. Für die c -Achse ist deswegen im Folgenden ein aus Schichtlinien und aus den Reflexen 004, 008 abgeleiteter Wert angegeben. Ein einzelnes Kriställchen aus Chile ergab die Längen

$$\begin{aligned} a &= 40,46 \text{ Å} \\ b &= 7,30 \text{ Å} \quad \beta = 106^\circ 32' \\ c &= 44,03 \text{ Å} \end{aligned}$$

aus den Reflexen 300, 400, 500, 600, bzw. 020, 040, 060.

Dies ergibt das Achsenverhältnis $a:b:c = 4,392:1:1,922 (= 2 \cdot 0,964)$. A. Osann fand $a:b:c = 4,3826:1:0,9545$.

In dem erhaltenen Ergebnis ist bereits angedeutet, daß unsere frühere Mutmaßung, die Kristalle seien auf ein anderes Achsenkreuz zu beziehen, richtig ist. Die damals getroffene Abänderung erweist sich jedoch als nicht zutreffend. Daß das jetzt aus den Gitterkonstanten abgeleitete Achsenverhältnis auch für die äußere Form der Kristalle Geltung hat,

ergibt sich aus der folgenden Gegenüberstellung der sich im Symbol ändernden Formen, bezogen auf dieses neue Verhältnis und auf das alte von A. Osann vorgeschlagene Koordinatensystem:

$$\begin{array}{rcc} \text{Neu: } 10\bar{2} & 111 & 113 \\ \text{Alt: } 10\bar{1} & \bar{2}21 & \bar{2}23 \end{array}$$

Elementarparallelepiped ist das einfache monokline Prisma (Translationsgruppe Γ_m). Dies ergibt sich aus folgender Tabelle, welche die aus Schichtlinienabständen bestimmten Parameter (in Å) für eine größere Anzahl von Richtungen (hkl) enthält:

	[100]	[010]	[001]	[110]	[011]	[101]
Beobachtet	40,08	7,28	44,08	42,42	45,86	44,94
Berechnet	—	—	—	42,52	45,88	44,85

Zunächst berechnet sich mit der Dichte $s = 3,617^1$) (eigene Bestimmung an einem reinen Kriställchen nach der Schwebemethode) das Produkt $\alpha \cdot M = 2480$. Damit ist unsere frühere Behauptung, daß die Formel $7 J_2 O_6 Ca \cdot 8 Cr O_4 Ca$ nicht richtig sei, bewiesen. Es würde $\alpha = 0,55$ beim zugehörigen Molekulargewicht $M = 3977,4$.

Früher haben wir die Formel $J_2 O_6 Ca \cdot Cr O_4 Ca$ ($M = 545,9$) mit geringer isomorpher Vertretung $J_4 = Cr_3 Ca$ als wahrscheinlich angesehen. Aus einer von A. Osann mitgeteilten Analyse berechnet sich $M = 534,2$ für die Zusammensetzung $1 Cr O_4 Ca \cdot \left(0,95 J_2 O_6 Ca, 0,05 \frac{Cr_3 O_{12} Ca_3}{3}\right)$ und $\alpha = 4,08$.

Wir haben außerdem noch die Möglichkeit der Darstellung der Zusammensetzung in der Form $3 Cr O_4 Ca \cdot 2 J_2 O_6 Ca$, wobei ein kleiner Betrag (etwa 10 Mol.-Proz.) der Atomgruppe $Cr_3 Ca$ durch J_4 ersetzt sei, angedeutet und diese Möglichkeit als weniger wahrscheinlich bezeichnet. Es gehören hierzu $M = 4288,3$, entsprechend der Zusammensetzung $2 J_2 O_6 Ca \cdot \left(2,64 Cr O_4 Ca, 0,39 \frac{J_4 O_{12} Ca_2}{3}\right)$ und $\alpha = 1,75$. Es ist hiernach auch diese letztere Formel für die Zusammensetzung des Doppelsalzes nicht zutreffend.

Es ergibt sich daher mit großer Bestimmtheit eine Bestätigung unserer früheren geäußerten Auffassung, wonach dem Dietzeit die Zusammensetzung $J_2 O_6 Ca \cdot Cr O_4 Ca$ zukommt, mit der genannten isomorphen Vertretung von geringem Umfange, falls die in den Analysen angedeuteten Abweichungen nicht auf einen Mangel derselben beruhen sollten.

1) Der Wert ist wesentlich kleiner als die früher mit dem Pyknometer gefundene Dichte $s = 3,698$.

(040) reflektiert nicht in den ungeraden Ordnungen. Mögliche Raumgruppen sind somit C_2^2 , C_{2h}^2 und C_{2h}^5 . Die weitere Entscheidung ist beeinträchtigt durch Schwierigkeiten, welche die Erkennung der Reflexion von (004) bereitete. Es standen hierfür drei Filme mit verschiedenen Drehungsachsen zur Verfügung; auf allen war die entscheidende Nullschichtlinie außergewöhnlich schwach mit Einstichen besetzt. Zwei der Drehspektrogramme weisen zwei Punkte auf, welche mit großer Bestimmtheit als 004 und 008 zu erkennen sind; aber sie ergaben $c = 13,98 \text{ \AA}$, einen Wert, der von dem aus Schichtlinienabständen ermittelten Werte $14,08 \text{ \AA}$ stärker wie sonst abweicht. Der Ausfall der ungeraden Ordnungen darf wohl als sicher gestellt gelten. Die Behauptung erhält eine Stütze in einem Drehspektrogramm zur Bestimmung des Parameters [004], mit (100) als Grundfläche bei der Schwenkung. Man sollte auf den Schichtlinien am ehesten Reflexe von der Form $(h\ 0\ l)$ erwarten. Allein es waren die Schichtlinien mit den ungeraden Nummern auf dem Film kaum angedeutet, was auf das Fehlen der Reflexe von der Form $(h\ 0\ 1)$, $(h\ 0\ 3)$, $(h\ 0\ 5)$ usw. hindeutet und in Übereinstimmung mit dem Fehlen der ungeraden Ordnungen von (004) ist. Die Tatsache, daß auf keinem der Filme 002, 006 gefunden wurde, ist kaum in anderer Weise zu deuten, als daß noch weitere Reflexionen ausfallen und es erscheint so gut wie sicher gestellt, daß (004) nur in 4., 8. usw. Ordnung reflektiert.

Für die Raumgruppenbestimmung mit Hilfe der üblichen Kennzeichen erfordert dieser Befund der Reflexion von (004) eine besondere Erörterung. Bei einer monoklinen Raumgruppe, im besonderen bei C_2^2 , C_{2h}^2 , C_{2h}^5 ist ein Ausfall aller Reflexe bis auf die 4., 8. usw. Ordnung nur möglich, wenn jede Atomsorte in wenigstens zwei verschiedenen Punktlagen sich vorfindet. Diese beiden Arten von Punktlagen müssen dann so miteinander verbunden sein, daß sich gleich besetzte Netzebenen parallel (004) mit der Periode $\frac{c}{4}$ ergeben; strukturell identisch sind dabei nicht alle vier Ebenen dieser Art, sondern jene Paare, deren Zusammengehörigkeit durch die Gleitspiegelung bedingt ist. Eine solche gegenseitige Zuordnung zweier Atomgruppen, welche in ihrem Zusammenwirken eine Reflexfolge 004, 008 usw. verursachen, ist in jedem der drei oben genannten Raumsysteme möglich.¹⁾

C_2^2 und C_{2h}^2 einerseits, C_{2h}^5 anderseits unterscheiden sich gemäß den üblichen Raumgruppenkennzeichen in der Reflexion der Ebenen $(h\ 0\ l)$. Wir haben zwei Filme indiziert, auf denen vor allem solche Reflexe zu

1) Die Möglichkeit einer solchen Atomverteilung in C_{2h}^2 hatten wir zuerst übersehen. Herr Dr. Brandenberger hat uns freundlichst auf diesen Mangel hingewiesen.

erwarten waren, mit folgendem Ergebnis: 300, 400, 500, 600, 102, 202, 502, 612, 712, $\bar{3}02$, $\bar{4}02$, $\bar{6}02$, $\bar{7}12$, 304, 314, 404, 504, $\bar{5}04$, $\bar{5}14$, $\bar{6}14$, $\bar{7}14$; 004, 008, 102, 114, 124, 116, 117, 108, 1.0.10, $\bar{1}13$, $\bar{1}18$, 202, 204, 216, $\bar{2}04$, $\bar{2}08$, $\bar{2}29$, $\bar{2},5,11$; $\bar{5}06$.

Die Zahl der Reflexe von der Form $(h\ 0\ l)$ ist wohl hinreichend groß und das Gesetz für die Auslöschungen derselben kann als ziemlich gesichert angesehen werden. Dieses Gesetz schließt dann zunächst die Zugehörigkeit zu C_2^2 und C_{2h}^2 aus und gilt für die Zugehörigkeit zu C_{2h}^5 . Es sind Reflexe mit der Bedingung » h ungerade« und » $h + l$ ungerade«, nicht aber solche mit » l ungerade« vorhanden. Somit müßte zugleich bei Zugehörigkeit zu C_{2h}^5 den Gleitspiegelungsebenen die Gleitkomponente $\frac{c}{2}$, nicht $\frac{a}{2}$ oder $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ zukommen. Ferner läßt sich für diesen Fall noch aussagen, daß nicht durchaus Paare von je vier Atomen in den Orten $[mnp]$ usw., bzw. $[mnp + \frac{1}{4}]$ usw., mit gleichem Parameter m , zusammengehören, weil dann auch noch Reflexe von der Form $(h\ 0\ 2)$, $(h\ 0\ 6)$ usw. ausfallen müßten und erst Reflexe $(h\ 0\ 4)$, $(h\ 0\ 8)$ usw. auftreten sollten.

Aber das gefundene Gesetz der Auslöschungen ist jetzt nicht ohne weiteres ausreichend zur Entscheidung bezüglich der Raumgruppe. Den Ausschluß von C_2^2 und C_{2h}^2 können wir nicht mit Bestimmtheit aussprechen, weil wir in der Reflexion von (001) den Fall einer besonderen Atomanordnung erkennen, welche die Anwendung der einfachen Raumgruppenkriterien beeinträchtigt. Es ist nicht von vornherein ausgeschlossen, daß auch in C_2^2 und C_{2h}^2 allgemein die Reflexe $(h\ 0\ l)$ mit » l ungerade« auf Grund einer besonderen Art der Atomverteilung ausfallen. Wir wollen die Frage der Raumgruppenzugehörigkeit weiter unten nochmals erörtern, wenn wir versuchen, in allgemeinen Umrissen ein Bild von der Atomverteilung zu zeichnen, welches den Auslöschungen für (001) entspricht.

Leider reichen die wenigen kleinen Kriställchen, welche im Besitze der hiesigen Sammlung sind, zur Prüfung von Ätzfiguren und Pyroelektrizität nicht aus, um wenigstens die Entscheidung zwischen C_2^2 einerseits und C_{2h}^2 und C_{2h}^5 andererseits treffen zu können.

4. Vergleichung von Krokoit, Lantarit und Dietzeit.

Bei den beiden einfachen Salzen ist jeweils die Länge a jener der c -Achse sehr ähnlich. Es ergibt sich daraus eine gewisse Schwierigkeit für die richtige gegenseitige Aufstellung. Wir haben uns für den Fall, bei welchem die größte Ähnlichkeit analoger Achsenpaare besteht, entschieden und erhalten folgende Tabelle der Gitterkonstanten (in Å), der

Volumina V des Elementarkörpers und der Achsenverhältnisse der drei Salze:

	Krokoit	Lautarit	Dietzeit
a	6,82	7,18	10,16
b	7,48	11,38 ($= \frac{3}{2} \cdot 7,59$)	7,30
c	7,16	7,32	14,03 ($= 2 \cdot 7,02$)
β	102° 33'	106° 22'	106° 32'
$V \cdot 10^{24}$	356,5	573,9 ($= \frac{3}{2} \cdot 382,6$)	997 ($= 3 \cdot 332$ bzw. $2 \cdot 498$)
$a:b:c$	0,942 : 0,957	0,634 ($= \frac{1}{2} \cdot 1,262$) : 1 : 0,643 ($= \frac{1}{3} \cdot 1,929$)	1,392 ($= \frac{3}{2} \cdot 0,928$) : 1 : 1,922 ($= 2 \cdot 0,961$)

Bei Krokoit und Lautarit sind offensichtlich Beziehungen in den Dimensionen des Elementarkörpers vorhanden. Die Längen a bzw. c sind einander ähnlich. Die Gitterkonstanten b stehen im Verhältnis 2 : 3. Diese letztere Aussage enthält offenbar nicht eine rein äußerliche Tatsache, sondern steht in Beziehung zur Zahl der Atome im Elementarbereich. Das dreieinhalbfache Volumen des Lautarites ist dadurch bedingt, daß die Zahl der Atome entsprechend vergrößert ist. Die strukturelle Einheit des Chromates besteht aus 16 Sauerstoffatomen und 8 anderen Atomen ($4 Cr + 4 Pb$); beim Jodat sind es 24 ($= \frac{3}{2} \cdot 16$) Sauerstoffatome und 12 ($= \frac{3}{2} \cdot 8$) Atome ($8 J + 4 Ca$) mit kleinerem Ionenradius. Angesichts dieses Zusammenhanges ist die Schlußfolgerung berechtigt, daß enge Beziehungen auch in der Atomanordnung vorhanden sind, die wir auch ohne Kenntnis der letzteren bis zu einem Grade angeben können. Es werden die vier gemeinsamen, analogen Atome, $4 Pb$ bzw. $4 Ca$ in gleicher Weise angeordnet sein. Solche Atome besetzen die abwechselnden Ecken eines Teilbereiches, der ein Viertel des Gesamtraumes ist. Beim Krokoit sitzt nun ein Komplex CrO_4 , beim Jodat der Komplex J_2O_6 innerhalb des durch die vier Metallatome bestimmten Bereiches. Der Schwerpunkt der beiden Gruppen wird angenähert gleich liegen und beim Chromat durch das Chromatom, bei Jodat durch den Schwerpunkt der Gruppe

$\begin{array}{c} \diagup J \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} J \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown J \diagup \end{array}$ (J_2O_2) besetzt sein. Eine längere Achse dieses letzteren Komplexes, dargestellt in der Verbindungslinie der beiden Jodatome, liegt parallel der b -Achse des Kristalles.

Es besteht eine solche strukturelle Verbindung der beiden Salze, wenn im Krokoit die vier Pb -Atome auf den Ebenen $(040)_0$ und $(040)_{\frac{1}{2}}$ liegen, also Orte $[mop]$ usw. besetzen und die vier Cr -Atome auf Gerade $[010]$ durch die Punkte $[000]$ und $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$ fallen, mit den Koordinaten $[0n0]$, wobei n gleich oder ähnlich $\frac{1}{2}$ ist. Vier Sauerstoffatome umgeben dann noch in den Orten $[m_1 n_1 p_1]$ usw., bzw. $[m_2 n_2 p_2]$ usw. mit $n_2 = \frac{1}{2} n_1 \sim \frac{3}{2}$

in nicht zu stark deformierter tetraedrischer Anordnung ein *Cr*-Atom. Damit diese Deformation in mäßigen Grenzen bleibe, ist noch notwendig, daß bei den *Pb*-Atomen *m* und *p* deutlich, aber nicht zu stark von dem Werte 0, bzw. $\frac{1}{2}$ sich unterscheiden. Der Übergang zum Jodat vollzieht sich dann in folgender Weise: Die acht Sauerstoffatome der Gruppe J_2O_2 liegen in Ebenen $(010)_{\frac{1}{2}}$ und $(010)_{\frac{3}{2}}$ in den Orten $[[m_3 \frac{1}{4} p_3]]$ usw., bzw. $[[m_4 \frac{1}{4} p_4]]$ usw., mit $m_4 = \bar{m}_3$ und $p_4 = \bar{p}_3$, und sich in Punkten $[[0 \frac{1}{4} 0]]$ usw. berührend. Die Jodatome liegen auf den obengenannten Geraden $[010]$, in den Orten $[[0 \frac{1}{8} 0]]$ usw., bzw. $[[0 \frac{3}{8} 0]]$ oder nicht allzu weit von diesen entfernt.

Vergleicht man den Dietzeit mit den beiden einfachen Salzen, so findet man bei mehreren, den Elementarbereich kennzeichnenden Größen gewisse Beziehungen. Jene für die Kantenlängen *b* und *c* ersieht man aus der Tabelle. Es ist ferner $10,46 = \frac{2}{3} \cdot 6,77$; es sind somit anscheinend auch diese Kanten *a* auf eine ähnliche Einheit (6,8—7,2) beziehbar. Es stehen ferner die Volumina der Elementarbereiche angenähert in einfachem Verhältnis zueinander und zwar ist $V(\text{Krokoit}) : V(\text{Dietzeit}) \sim 4 : 3$ und bei größerer Abweichung $V(\text{Lautarit}) : V(\text{Dietzeit}) \sim 4 : 2$. Die Gesamtsumme dieser Beziehungen weist scheinbar auf eine Vergleichbarkeit des Elementarkörpers in seinen Dimensionen hin.

Die beiden eben angeführten Verhältnisse für die Volumina scheinen in gleicher Weise darauf hinzudeuten, daß die strukturelle Einheit des Dietzeit aus 48 Sauerstoffatomen und einer Summe von 24 anderen Atomen bestehe, also etwa zwei Moleküle von der Zusammensetzung $2J_2O_6Ca \cdot 3CrO_4Ca$ enthalte, und darum für diese letztere Formel zu sprechen. Das Ergebnis ist aber nicht in Einklang mit dem oben gefundenen Inhalt des Elementarkörpers. Den angedeuteten Verhältnissen der Volumina kommt offenbar eine besondere Bedeutung nicht zu. Für den Dietzeit, als doppelsalzartige Vereinigung von der Zusammensetzung $J_2O_6Ca \cdot CrO_4Ca$, ergibt sich ein Molekularvolumen von $249,2 \cdot 10^{-24}$ ccm. Es ist ferner $232,6 = 89,4$ (Mol.-Vol. von Krokoit) + $143,5$ (Mol.-Vol. von Lautarit). Diese Summe bleibt um 7% hinter dem beobachteten Wert zurück; das Doppelsalz hat eine etwas weniger dichte Lagerung der Atome.

Strukturelle und kristallographische Beziehungen zwischen Dietzeit und Lautarit bzw. Krokoit sind offenbar vorhanden, z. B. im Verhältnis der Kantenlängen *c*. Aber diese Beziehungen sind nicht von der gleichen einfachen Art wie etwa das Verhältnis von Dolomit zu Kalzit. Am deutlichsten ist die Verschiedenheit in der Kante *a* ausgeprägt, wobei in $a = 10,46 \text{ \AA} (= \frac{2}{3} \cdot 6,77)$ nur scheinbar ein angenähert einfaches Verhältnis ausgedrückt ist. Eine größere Verschiedenheit der Netzebenenfolge

parallel (100) ist für den Dietzeit in der abweichenden Reflexion dieser Ebene deutlich gemacht.

Mit Rücksicht auf die Reflexion von (004) ist es möglich, einige Aussagen bezüglich der Verteilung der Atome zu machen.

Bei Zugehörigkeit des Kristalles zur Raumgruppe C_{2h}^5 würden die vier, strukturell identischen Chromatome in den Ebenen $(004)_{\frac{1}{4}}$, $(004)_{\frac{3}{4}}$, $(004)_{\frac{5}{8}}$ und $(004)_{\frac{7}{8}}$ liegen, ebenso die acht Jodatome zu je zweien. Angesichts der Reflexion von (040) folgen gleich besetzte Ebenen (040) im Abstand $\frac{b}{2}$. Es stimmt mit der Verkürzung der b -Achse überein, daß die Längs-

achse der Gruppe $\begin{array}{c} & O & \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ J & & J \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ & O & \end{array}$ nicht mehr mit der Richtung [040] zu-

sammenfällt, sondern in Ebenen parallel (040) liegt. Es ist $a = 40,16 \text{ \AA}$ und dieser Parameter läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß diese Längsachse angenähert in die Richtung [100] fällt. Die Cr -Atome liegen ferner

in der gleichen Ebene (100), die Schwerpunkte der Gruppe $\begin{array}{c} & O & \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ J & & J \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ & O & \end{array}$ in einer anderen ebensolchen Ebene; durch eine Verschiebung um $\frac{a}{2}$ ist der Abstand der beiden Ebenen, wohl $(100)_0$ und $(100)_{\frac{1}{2}}$, gegeben.

Auch die Ca -Atome lassen sich noch zu je zweien auf Ebenen parallel (004) verteilen, welche dann entsprechend einer Verschiebung um $\frac{c}{4}$ aufeinander folgen. Man könnte nun vermuten, daß die Ca -Atome in der Ebene (040) und $(040)_{\frac{1}{2}}$ liegen und ebenso die vier Cr -Atome, bzw. J_2 -Gruppen in den Ebenen $(040)_{\frac{1}{4}}$ und $(040)_{\frac{3}{4}}$. Dies erscheint aber wenig wahrscheinlich, weil dann keine tetraederartigen CrO_4Ca -Komplexe entstehen. In der Verteilung bezüglich der Ebenen (040) gesehen, werden also die Ca -, Cr - und J -Atome etwas außerhalb der fraglichen Ebenen $(040)_0$ und $(040)_{\frac{1}{2}}$, bzw. $(040)_{\frac{1}{4}}$ und $(040)_{\frac{3}{4}}$ liegen. Je vier Sauerstoffatome im $[mnp]$ usw., bzw. $[m'n'p + \frac{1}{4}]$ usw. genügen der Forderung, daß (004) in der 4., 8. usw. Ordnung reflektiert; es gibt dann fünf solche Gruppen, welche jeweils aus $(4 + 4)$ Atomen bestehen.

Bei Zugehörigkeit der Kristalle zur Raumgruppe C_{2h}^2 wird den gefundenen Auslöschungen von (004) genügt, wenn die vier Chromatome auf den Spiegelebenen $(040)_{\frac{1}{4}}$ und $(040)_{\frac{3}{4}}$, etwa mit den Koordinaten $[m \frac{1}{4} \frac{1}{8}]$ und $[\bar{m} \frac{3}{4} \frac{7}{8}]$, bzw. $[m' \frac{1}{4} \frac{3}{8}]$ und $[\bar{m}' \frac{3}{4} \frac{5}{8}]$ liegen. Auf den gleichen Spiegelebenen liegen dann die acht Jodatome, je vier in Orten $[m_1 \frac{1}{4} \frac{1}{8}]$ und $[\bar{m}_1 \frac{3}{4} \frac{7}{8}]$, bzw. $[m_1 \frac{1}{4} \frac{7}{8}]$ und $[\bar{m}_1 \frac{3}{4} \frac{1}{8}]$ und die restlichen vier in Orten $[m'_1 \frac{1}{4} \frac{3}{8}]$ usw. Die Jod- und die vier Chromatome liegen also auf den Netzebenen $(004)_{\frac{1}{4}}$, $(004)_{\frac{3}{4}}$, $(004)_{\frac{5}{8}}$, $(004)_{\frac{7}{8}}$. Mit Rücksicht auf die Reflexion von (100) ist es wahrscheinlich, daß die Schwerpunkte der Chromatome auf

der gleichen Ebene parallel (100) und die Schwerpunkte von J_2 -Gruppen auf einer anderen Netzebene von dieser Orientierung liegen, wobei der Abstand der beiden verschiedenartigen Netzebenen einer Verschiebung um $\frac{a}{2}$ entspricht. 16 Sauerstoffatome befriedigen in Orten $[[m_2 n_2 p_2]]$ usw., bzw. $[[m'_2, n'_2, p_2 + \frac{1}{4}]]$ usw., $[[m''_2, n''_2, p_2 + \frac{1}{2}]]$ usw., bzw. $[[m'''_2, n'''_2, p_2 + \frac{3}{4}]]$ die Art der Reflexion von (004), ebenso 16 weitere solche Atome in Orten $[[m_3, n_3, p_3]]$ usw. Das Gleiche gilt von acht Kalziumatomen, z. T. in Symmetriezentren, etwa in $[[000]]$ und $[[0\frac{1}{2}0]]$ bzw. $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$ und $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$ und in den vier Punktlagen $[[m_4 n_4 \frac{1}{4}]]$ usw. Für acht Sauerstoffatome, welche zu den $J_2 O_2$ -Gruppen gehören, kommt eine ähnliche Verteilung wie für die Kalziumatome oder die Lage auf den Ebenen $(004)_{\frac{1}{4}}$, $(004)_{\frac{1}{2}}$, $(004)_{\frac{3}{4}}$, $(004)_{\frac{1}{8}}$ in den Orten $[[m_5, n_5, \frac{1}{8}]]$ usw. $[[m'_5, n'_5, \frac{3}{8}]]$ usw. in Betracht. Die Möglichkeit, die Atome entsprechend der beobachteten Reflexion von (004) zu verteilen, ist also auch in dieser Raumgruppe gegeben.

Es besteht aber noch die Regel, daß Reflexe ($h\ 0\ l$) mit »4 ungerade« ausfallen. Um C_{2h}^2 ausschließen zu können, ist noch eine Beziehung in den Parametern m der einzelnen Atomgruppen notwendig. Trotzdem auf Grund der Reflexionen von (004) gewisse Aussagen über die Verteilung der Atome möglich sind, ist die Zahl der zu bestimmenden Parameter bei dem Elementarkörper mit 4 Chrom-, 8 Jod-, 8 Kalzium- und 40 Sauerstoffatomen zu groß, um die fragliche Beziehung bezüglich der Parameter m zu klären. Damit obiges Reflexionsgesetz auch in C_{2h}^2 gelte, müßten für zwei bezüglich der Reflexion von (004) zusammenwirkende Atomgruppen die Parameter m gleich sein. Es liegen z. B. je vier Sauerstoffatome in $[[m_2 n_2 p_2]]$ usw., bzw. in $[[m'_2, n'_2, p + \frac{1}{2}]]$ usw., bzw. in $[[m'_2, n'_2, p_2 + \frac{1}{4}]]$ usw., bzw. in $[[m'''_2, n'''_2, p_2 + \frac{3}{4}]]$ usw., dann fordert das für ($h\ 0\ l$) gefundene Reflexionsgesetz, daß $m_2 = m'_2$ und $m'_2 = m'''_2$. Bei Zugehörigkeit zu C_{2h}^2 ist also die Summe der Bedingungen für die gegenseitige Zuordnung gewisser Atomgruppen größer als bei Zugehörigkeit zu C_{2h}^5 . Insbesondere müssen bei Atomen in allgemeiner Lage, also bei der Mehrzahl der Sauerstoffatome, vier strukturell verschiedene Gruppen, insgesamt $4 \cdot 4$ Atome, so verbunden sein, daß die obige Reflexion von (004) bewirkt ist. In C_{2h}^5 genügt hierfür die Verbindung zweier Gruppen, also die Summe von $2 \cdot 4$ Atomen. Um die gefundenen Gesetze für die Auslöschungen der Raumgruppen C_{2h}^2 anzupassen, ist also eine wesentlich größere Summe von engeren Bindungen zwischen Atomen notwendig als bei C_{2h}^5 . Dieser Umstand ist zwar für die Frage der Raumgruppenzugehörigkeit nicht entscheidend. Aber man möchte doch dazu neigen, der Raumgruppe mit der geringeren Zahl von Forderungen, nämlich C_{2h}^5 , einen höheren Grad von Wahrscheinlichkeit zuzuerkennen.

Was nun die Vergleichung mit Lautarit und Krokoit betrifft, so ist eine solche angesichts der nur unvollständigen Vorstellung der Atomverteilung im Dietzeit nur bis zu einem gewissen Grade möglich. Man kann am Dietzeit gewisse, mit den einfachen Salzen vergleichbare Gruppen und Komplexe feststellen. Man erkennt aber auch, daß diese Gruppen beim Dietzeit in anderer Weise sich zur strukturellen Einheit zusammenfügen. So ist z. B. der $J_2 O_2$ -Komplex mit seiner längeren Hauptrichtung beim Lautarit parallel der Richtung $[010]$ gestellt, während beim Dietzeit diese Hauptachse in der Ebene (010) liegt. In diesem Zusammenhang erklären sich dann die scheinbaren Beziehungen in den Dimensionen und im Volumen des Elementarkörpers.

Eingegangen am 12. August 1930.

30. Das Raumgitter des Natroliths.

Von

Franz Halla und Ernst Mehl.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien).

(Mit 4 Tafel.)

Die Zeolithe bilden unter den Silikaten eine Gruppe von besonderem physikalisch-chemischen Interesse. Ihre röntgenographische Untersuchung [Literatur bei Taylor (4)] ist erst in jüngster Zeit systematisch in Angriff genommen worden, da die Strukturen zu kompliziert sind, um ohne spezielle Annahmen diskutiert zu werden, Annahmen, die auf den Arbeiten von W. L. Bragg und seiner Schule fußen. Einer der am längsten bekannten Zeolithe ist der Natrolith, über dessen Untersuchung im nachstehenden berichtet werden soll.

Er besitzt die chemische Formel $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ und kristallisiert im rhombischen System. Brögger (3) hat auch eine monokline Form beschrieben, die von der rhombischen in den Parametern nur wenig abweicht. Uns standen Kristalle von Puy de Marman, Auvergne, zur Verfügung. Sie sind von säulenförmiger Gestalt, an den Enden sehr gut ausgebildet, vollkommen durchsichtig, gegen unten hin parallel zur Säulenachse (*c*-Achse) gerieft. Die von Brögger nicht angeführte Fläche (100) war bei einzelnen Individuen deutlich ausgebildet. Das zur Vermessung verwendete zweikreisige Goniometer war bei (einkreisigen) Vermessungen am horizontalen Teilkreis einwandfrei, dagegen sind die Ablesungen am vertikalen Teilkreis mit einem Fehler behaftet, der aber die eindeutige Identifizierung der Kristallflächen nicht beeinträchtigte. Die vermessenen Flächenwinkel sind in der nachstehenden Tabelle 1 den von Brögger (l. c.) für die rhombische Modifikation angegebenen Werten gegenübergestellt.

Tabelle 1.

Flächenwinkel des Natroliths von Puy de Marman

Fläche	gemessen	nach Brögger (rhomb. Modif.)
(110) : (010)	45° 33'	45° 37'
(110) : (110)	88 46 ± 1'	88 45 20"
(110) : (111)	63 55 ± 21	— — —
(111) : (111)	37 54	37 37

Aus den beiden ersten Flächenwinkeln ergibt sich ein Achsenverhältnis $a:b=0,984:1$, welches mit dem von Brögger angegebenen, 0,9785 für die rhombische, bzw. 0,982 für die monokline Modifikation, gut übereinstimmt.

Neben diesen Kristallen standen auch kleine nadelförmige von Salesl, Tschechoslowakei, zur Verfügung, die als Skolezit bezeichnet waren, sich aber bei der optischen Untersuchung durch Herrn Professor Himmelbauer ebenfalls als Natrolith erwiesen.

Die Durchleuchtung erfolgte mittels Cu-K-Strahlung, die von der Antikathode einer technischen Elektronen—(»Multix«)—Röhre stammte.

Angenäherte Bestimmung des Elementarkörpers und Ermittlung der Translationsgruppe: Sie erfolgte mittelst Drehkristallaufnahmen nach den entsprechenden Gittergeraden als Drehachsen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2.
Translationsperioden der wichtigsten Gittergeraden.

Provenienz des Kristalls	Nummer der Aufnahme	Drehachse	Translationsperiode in der Richtung der Drehachse in Å	ber. ¹⁾
1) P. d. M.	203	[004]	6,86	—
2) S.	4	[004]	6,64	—
3) S.	2	[004]	6,63	—
4) P. d. M.	206	[400]	48,94	—
5) P. d. M.	207	[040]	49,18	—
6) P. d. M.	209	[404]	40,44	49,9
7) P. d. M.	215	[440]	43,0	26,8
8) P. d. M.	210	[044]	40,8	20,8
9) P. d. M.	210a	[444]	26,9	27,4

Da in der Richtung der Diagonalen der drei Pinakoide die Translationsperioden die Hälfte der für den einfachen Elementarkörper berechneten ausmachen, während in der Richtung der Raumdiagonalen der einfache Wert auftritt, liegt die allseits flächenzentrierte Translationsgruppe vor.

Die genauere Bestimmung der Kantenlängen des Elementarkörpers erfolgte durch Schwenkaufnahmen in einer Seemann-Kamera von effektivem Radius $r=447,9$ mm. Die Auswertung erfolgte unter Umgehung des Primärpunktes nur aus den Linienabständen, wie dies bereits anderweitig angegeben wurde (4). Die in der nachstehenden Tabelle enthaltenen Netzebenenabständen sind durch Benützung der voneinander am weitesten abstehenden β - bzw. α -Linien erhalten.

4) Aus den Kantenlängen des Elementarkörpers 1), 4), 5) dieser Tabelle.

Tabelle 3.

Refi. Fläche	Eingest. Drehachse	Nr. d. Schwenk-aufn.	Ordn. der Interf.	Intens. gesch.	Glanzwinkel θ in °	Glanzwinkel θ ber. in °	Netzebenenabstand bzw. Kantenl. in Å
(100)	[010]	SA 230	IV β α VIII β α XII β α XVI β α	m s st s m ssss sss ss s	(8,69) 9,66 47,60 49,78 26,94 30,49 (37,20) 42,20	(8,69) 9,64 47,59 49,56 29,93 30,44 (37,20) 42,03	$a = 18,384 \pm 0,001$
(010)	nicht rat.	229	IV β α VIII β α XVI β α	st s st s m ss s	(8,54) 9,54 47,26 49,30 (36,48) 44,12	(8,54) 9,46 47,28 49,18 (36,46) 44,07	$b = 18,715 \pm 0,027$
(111)	nicht rat.	225 227	II β α III β α IV β α V β	st s st s m ss m m	(13,55) 15,06 20,64 22,54 28,08 34,44 (35,83)	(13,55) 15,05 20,58 22,92 27,95 34,29 (35,87)	$d_{111} = 5,918 \pm 0,009$ $c = 6,632 \pm 0,008$
(001) ¹⁾	nicht rat.	234	IV β α VI β α	st s st < IV β < IV α	(24,76) 27,67 40,53 44,47	(24,76) 27,65 38,93 44,42 ²⁾	
(110)	[001]	205	VIII β α X α XII β α	m s st s m st	(25,07) 27,86 36,44 39,87 44,63	(25,07) 28,00 35,93 39,46 44,68 ²⁾	

Aus vorstehenden Werten erhalten wir:

a) für die quadratische Form:

$$\sin^2 \theta_{Cu-K\alpha} = 0,001753 h^2 + 0,0016906 k^2 + 0,013464 l^2,$$

b) für das röntgenographische Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 0,9823_5 : 1 : 0,3543_5$$

1) Angeschliffene Fläche mit sehr undeutlichen Reflexen; Vermessung daher sehr ungenau. 2) Die Glanzwinkel sind aus den Kantenlängen des Elementarkörpers berechnet.

in sehr guter Übereinstimmung mit dem Bröggerschen Werte

$$a : b : c = 0,9785 : 1 : 0,3536.$$

Die Reflexion der zwölften Ordnung von (400) ist in den Schwenkaufnahmen äußerst schwach, bei (040) fehlt sie überhaupt. In der Weissenberg-Aufnahme $W255$ (s. w. u.) sind dagegen beide Reflexionen, allerdings sehr schwach, sichtbar. Neben dem von 4 nur sehr wenig abweichenden Verhältnis $a:b$ bringt auch dies die große Annäherung der Kristallstruktur an das tetragonale System zum Ausdruck.

Der Inhalt des Elementarkörpers: Die Dichte des Minerals wurde nach der Schwebemethode zu $\rho_{24^\circ} = 2,2403$ bestimmt. Von György (5) wurde $\rho = 2,25$ gefunden.

Für die Kristalle von Puy de Marman hat Gonnard (6) zwei Analysen angegeben (Tabelle 4), aus denen sich im Mittel das Molekulargewicht $M = 397$ ergibt.

Tabelle 4.

SiO_2	48,03	47,88%
Al_2O_3	26,68	26,12
Na_2O	15,64	15,63
CaO	—	0,45
H_2O	9,62	9,80
	<hr/> 99,94	<hr/> 99,88%

Demnach berechnet sich der Inhalt des Elementarkörpers zu

$$n = \frac{48,384 \cdot 48,745 \cdot 6,632 \cdot 6,06 \cdot 10^{-1} \cdot 2,24}{397} = 7,8 \sim 8.$$

Die Bestimmung der Raumgruppe: Im rhombischen System kommt nach den Auslöschungskriterien von Wyckoff (11) die allseits flächenzentrierte Translationsgruppe nur den Raumgruppen

$$C_{2v}^{18}, C_{2v}^{19}, V^7, V_{\lambda}^{23} \text{ und } V_{\lambda}^{24}$$

zu. Die Unterscheidung zwischen ihnen geschieht auf Grund der Ordnungen, in welchen die Prismen- bzw. Domenflächen $(hk0)$, $(h0l)$ und $(0kl)$ reflektiert werden. Die erforderliche Flächenstatistik wurde von Weissenberg-Aufnahmen nach verschiedenen Drehrichtungen geliefert, von welchen aber die Diagramme $[004]$ -Äquator und $[040]$ -II. Schichtlinie allein schon zur Entscheidung ausreichen. Es wurde mit einem Röntgengoniometer nach Böhm-Weissenberg mit einem Filmradius $r_F = 34,0 \pm 0,4$ mm und einem Radius des Schneckenrades $R = 47,45 \pm 0,25$ mm gearbeitet. Der Winkel der Reflexionsstreifen gegen die Drehachse bestimmt sich nach $\text{tg } \nu = \frac{2r_F}{R} = 1,486$ zu $\nu = 49^\circ 52'$, während

die direkte Vermessung im Mittel 49° ergab [genauer über die Apparatur vgl. (7)]. Die Auswertung geschah graphisch nach Schneider (8). Bei Kristallen, die, wie der vorliegende, in einer bestimmten Drehachsenrichtung sehr große Translationsperiode und daher sehr kleine Schichtlinienwinkel besitzen, kann es leicht vorkommen, daß durch geringfügige Abweichungen des Winkels zwischen Primärstrahl und Drehachse von 90° oder durch zu große Divergenz des Primärstrahlenbüschels nicht nur die Reflexe der eingestellten, sondern auch die der benachbarten Schichtlinie im Diagramm auftreten. Doch sind auch solche Diagramme anstandslos verwendbar, da die Reflexe beider Ebenen des reziproken Gitters gewöhnlich in ihrem Aussehen ganz charakteristisch voneinander abweichen, wenn sich auch die ihnen entsprechenden Punkte im übrigen widerspruchlos in die Maschen einer und derselben Netzebene des reziproken Gitters einzufügen scheinen. In der folgenden Tabelle 5 sind die in einer Weissenberg-Aufnahme (*W* 255) nach dem Äquator der *c*-Richtung enthaltenen Interferenzpunkte Ebene (*h**k*0) des reziproken Gitters schematisch wiedergegeben. Es sind hierbei die Interferenzpunkte von drei (identischen) Quadranten zusammengefaßt. Die jedem Indextripel beige-setzte römische Ziffer bedeutet die Intensität in der Stufenfolge

V	IV	III	II	I
s st	st	m	s	ss
100	40	16	6	1 ¹⁾

Auslöschungen: 1. In den Weissenberg-Aufnahmen *W* 255 d. i. [001]-Äquator und *W* 290 d. i. [010]-I. Schichtlinie (vgl. die Fig. 1 und 2, Tafel 4) treten nur Reflexe mit ungemischten Indizes auf, wie dies bei allseits flächenzentrierter Translationsgruppe sein muß. Darunter finden sich folgende Reflexe: (240), (640), (10,40) usw.

2. In der Drehkristallaufnahme *DK* 207 um [010] finden sich im Äquator folgende Interferenzen: (402) sss; (802) m; (204) m.

3. Ferner sind in einer Weissenberg-Aufnahme [010]-I. Schichtlinie, *W* 288, auch Reflexe von der zweiten Schichtlinie vorhanden (s. oben) und zwar: (024), (028).

Auf Grund von 1. ist die Raumgruppe V_h^{24} auszuschließen, weil diese simultane Auslöschung von (0*kl*), (*h*0*l*) und (*h**k*0) für $h + k + l \equiv 2 \pmod{4}$ verlangt.

Nach 2. und 3. sind die Reflexionen (120)₂, (320)₂; (102)₂, (204)₂; (012)₂, (014)₂ vorhanden; in C_{2v}^{19} dürfen aber wegen des Vorhandenseins

1) Abstufung der Intensitäten nach dem Vorgang von Astbury (9) unter Zugrundelegung des Intensitätsverhältnisses α zu $\beta = 6$ [Mittel zwischen dem Wert von Astbury l. c. und Lindh (40)].

Tabelle 5.

Schema der Intensitäten für ($h k 0$) aus der Weissenberg-Aufnahme *W* 255 [001]-Äquator.

	$h 0 0$	$h 2 0$	$h 4 0$	$h 6 0$	$h 8 0$	$h 10 0$	$h 12 0$	$h 14 0$	$h 16 0$	$h 18 0$	
$0 k 0$			040 IV		080 III		040 I		0460 IV		$h 20 0$ II
$2 k 0$		220 V	240 IV	260 III	280 III	240 IV	240 II	2440 I		2480 I	$h 22 0$ III
$4 k 0$	400 IV	420 IV	440 IV	460 II	480 III	440 IV	440 IV		4460 II	4480 IV	4200 III
$6 k 0$		620 III	640 III	660 IV	680 II	640 IV	640 III	6440 V	6460 III	6480 V	6200 IV
$8 k 0$	800 II		840 IV		880 V		840 III	8440	8460 IV	8480 IV	8200 III
$10 k 0$		1020 III	1040 IV	1060 V		1040 V	1040 III	10440	10460 III	10480 II	
$12 k 0$			1240 IV	1260 IV	1280 III	1240 III	1240 III	12440	12460 IV	12480 III	
$14 k 0$		1420 III	1440 I	1460 V	1480 III			14440 IV	14460 III		14200 III
$16 k 0$	1600 IV		1640 III	1660 III	1680 IV	1640 III	1640 V	16440 III	16460 V		
$18 k 0$		1820 II		1860 IV	1880 V		1840 III	18440			
$20 k 0$	2000 IV	2020 III	2040 III	2060 IV							

zweier zueinander senkrechter Scharen von Gleitspiegelebenen die 2., 6., 10. usw. Ordnung von $(0kl)$ und $(h0l)$, bzw. von den durch zyklische Vertauschung der Achsenrichtungen daraus hervorgehenden Indextripeln nicht auftreten, wenn $h + k + l = i$. Daher ist die Raumgruppe C_{2v}^{19} auszuschließen. Es bleiben sonach:

die hemiedrischen Raumgruppen C_{2v}^{18} und V^7

die holloedrische Raumgruppe V_h^{23}

zur Diskussion.

Der beim Natrolith von Brevig beobachtete pyroelektrische und piezoelektrische Effekt (42) würde, da Enantiomorphie kaum anzunehmen ist, den Natrolith in die Raumgruppe C_{2v}^{18} verweisen. Nun wird aber durch anderweitige Untersuchungen (43) das Vorhandensein des letzteren Effekts in Zweifel gezogen, das des ersteren bestätigt. Berücksichtigt man jedoch, daß bei der Prüfung auf Pyroelektrizität eine oberflächliche Entwässerung des Natroliths nicht ausgeschlossen ist, so wird man dem positiven Ergebnis des pyroelektrischen Versuchs keine absolut bindende Beweiskraft zumessen können. Zweckmäßigerweise wird man eine Diskussion der Struktur am besten unter Zugrundelegung von V_h^{23} durchzuführen haben, um so mehr, als in C_{2v}^{18} und V^7 nur Punktlagen mit der halben maximalen Zähligkeit zur Verfügung stehen und eine Unterscheidung zuvieler untereinander ungleichwertiger Punktlagen für die einzelnen Atome notwendig wäre (für die 80 Sauerstoffatome mindestens 5). Wegen der großen Annäherung an das tetragonale System dürfte sich eine Strukturdiskussion überhaupt am besten an Hand der beiden tetragonalen Raumgruppen $D_{4h}^{17, 18}$ durchführen lassen, welche nach Niggli (44) V_h^{23} als Untergruppe enthalten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß diese beiden Raumgruppen bei Niggli l. c. in innenzentrierter Aufstellung wiedergegeben sind, der Elementarkörper also nur zweifach primitiv ist und daher nur vier Moleküle Natrolith enthält.

Nehmen wir für die a - und b -Kante des als pseudotetragonal aufgefaßten rhombischen Elementarkörpers $a' = b' = 18,5 \text{ \AA}$ (Mittel aus den beiden Kantenlängen), so erhalten wir für den innenzentrierten tetragonalen Elementarkörper:

$$\begin{aligned} a'' = b'' = a' &= 13,4 \\ c'' = c &= 6,64; \end{aligned}$$

durch Verdopplung der c'' -Kante würde sich

$$c'' = 13,3$$

ergeben und damit eine beträchtliche Annäherung an den pseudokubischen Elementarkörper des Analcims (45), (47), für welchen $a = 13,7 \text{ \AA}$ — mit

dem Unterschied allerdings, daß ein nach der c -Richtung verdoppelter Elementarkörper nicht mehr, wie beim Analcim, innenzentriert ist.

Nach den Untersuchungen von Slonim (16), welcher die Identität der Natrolithstruktur mit und ohne Kristallwasser (bei 700° entwässert) mittels entsprechender Pulverdiagramme nachwies, brauchen wir, wie beim Analcim (1), die 16 Moleküle im Elementarkörper bei der Diskussion zunächst nicht zu berücksichtigen. Auf eine genaue Diskussion beabsichtigen wir jedoch erst nach Beibringen von weiterem Material einzugehen. Nach der Weissenbergschen Leitpunktgitter-Theorie (18) existiert im V_h^{23} eine vierzählige Leitpunktlage der Eigensymmetrie V_h ; im Zusammenhalt mit dem Befund, daß der Elementarkörper 8 Molekeln $Na_2Al_2Si_3O_{10}$ enthält, würde dies die Möglichkeit einer Assoziation von 2 Molekeln zu einem Baustein der Eigensymmetrie V_h bedeuten. Außerdem gibt es aber in V_h^{23} zwei achtzählige Hauptpunktlagen der Eigensymmetrie V bzw. C_{2h} . Erstere kann wegen des mit ihr verbundenen Auftretens unbelegter Spiegelebenen ausgeschlossen werden. Gegen ein Molekülgitter bei Silikaten sprechen jedoch alle bisherigen Strukturuntersuchungen.

Zusammenfassung.

1. Der Natrolith besitzt bei allseits flächenzentrierter Translationsgruppe einen Elementarkörper mit den Kantenlängen

$$a = 18,384 \pm 0,004,$$

$$b = 18,715 \pm 0,027,$$

$$c = 6,632 \pm 0,008 \text{ \AA}$$

und enthält 8 Moleküle $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$.

2. Die Raumgruppe ist, Holoedrie vorausgesetzt, V_h^{23} ; bei Hemiedrie C_{2h}^{18} oder V^7 .

3. Für die Strukturdiskussion werden einige Hinweise angegeben.

Zu besonderem Dank sind wir Herrn Prof. Michel vom naturhistorischen Museum in Wien für die Beistellung der Kristalle sowie Herrn Prof. C. Himmelbauer für die optische Untersuchung verpflichtet, ferner Herrn Dr. P. Rosenfeld für die Anfertigung einer Auswertungstabelle. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. E. Abel, haben wir für sein förderndes Interesse zu danken, das uns die Ausführung der Arbeit ermöglichte.

Wien, im August 1930.

Eingegangen am 18. August 1930.

Literatur.

1. W. H. Taylor, Z. Krist. **74**, 4. 1930.
 2. C. Hintze, Handbuch der Mineralogie II, S. 4680, Leipzig 1897 bei Veit.
 3. W. C. Brögger, Z. Krist. **16**, 600, 609.
 4. F. Halla und F. X. Bosch, Z. physikal. Ch.
 5. R. György, Tschermak Mitt. **28**, 4. 1909.
 6. F. Gonnard, Z. Krist. **22**, 584. 1904.
 7. A. Gerstäcker, H. Möller, A. Reis, Z. Krist. **66**, 373. 1928.
 8. W. Schneider, Z. Krist. **69**, 44. 1929.
 9. W. T. Astbury, Pr. Roy. Soc. **115**, 640. 1929.
 10. A. Lindh, Physikal. Z. **28**, 95. 1927.
 11. R. W. G. Wyckoff, Z. Krist. **61**, 434. 1925.
 12. W. G. Hankel, Z. Krist. **5**, 262. 1884.
 13. W. G. Hankel, Ann. Physik. **19**, 818, 1883; Z. Krist. **9**, 443.
 14. P. Niggli, Geometr. Krist. d. Diskont., Leipzig 1919, bei Bornträger, s. S. 251 ff.
 15. W. Hartwig, Naturw. **18**, 604. 1930.
 16. C. H. Slonim, Z. Elektrochem. **36**, 439. 1930.
 17. E. Schiebold, Naturw. **18**, 706. 1930.
 18. K. Weissenberg, Z. Krist. **62**, 34. 1925; Z. physikal. Ch. **139**, 529. 1928.
-

31. Über den Abbau von Metallkristallen durch Ätzmittel.

Von

M. Straumanis in Riga.

(Mit 16 Textfiguren.)

Einleitung.

Über das Wachstum und die Auflösung von Kristallen, sowie über die Geschwindigkeit dieser Vorgänge an verschiedenen kristallographischen Flächen liegt in den experimentellen Arbeiten von F. Becke, K. Spangenberg, R. Gross, M. Volmer, N. Gross, W. Schnorr, A. Neuhaus, F. Gille, E. Ernst, H. Himmel u. a. ein ziemlich umfangreiches Material vor. Auch ist das Problem mit größerem oder kleinerem Erfolg theoretisch von A. Johnsen, P. Niggli, O. Mügge, R. Gross, K. Spangenberg, P. Valetton, Kossel, M. Volmer, H. Brandes, E. Ernst u. a. bearbeitet worden. Dagegen ist das experimentelle Material, das die Auflösung und Wachstum von reinen Metallkristallen, Metallschicht- und Mischkristallen betrifft, noch ziemlich klein. Man findet auf diesem Gebiet, wohl wegen der bisherigen Seltenheit solcher Einkristalle, da bequeme Methoden zur Darstellung dieser erst im letzten Jahrzehnt ausgearbeitet wurden, nur einige Arbeiten von G. Tammann, R. Gross, G. Aminoff, R. Glauner, dem Verfasser u. a. Über Ätzerscheinungen ist allerdings in einer viel größeren Zahl von Arbeiten die Rede.

Es besteht nun ein prinzipieller Unterschied zwischen der Auflösung von Kristallen (Salzen) in verschiedenen Lösungsmitteln und der von Metallkristallen in Säuren, Basen und anderen Ätzmitteln: Während man es im ersten Fall mit einem Übergang des meistens aus einem Ionengitter bestehenden Kristalls in eine disperse Phase zu tun hat, was mit Energieaufnahme erfolgt, so beobachtet man im zweiten Fall, beim Übergang der Metallgitterpunkte in die Lösung in Form von Ionen eine Energieentwicklung (die als elektrische Energie ausgenutzt werden kann). Die Verdünnung der in beiden Fällen an der Grenzfläche entstandenen konzentrierteren Lösung erfolgt dann weiter unter geringer Wärmeentwicklung (Verdünnungswärmen; von Adsorptions- und Hydratationsprozessen ist hier abgesehen worden). Unter besonderen Umständen beobachtet man nicht den direkten Übergang des Metalls als Ion in eine verdünnte Lösung, sondern es tritt intermediär die Bildung eines festen Salzes, das die reagierende Oberfläche bedeckt, auf (Passivierung durch Deckschichtenbildung nach W. J. Müller¹). Wenn eine Reaktion sich aus mehreren Teilreaktionen zusammensetzt, so wird die Geschwindigkeit der Endreaktion durch die Geschwindigkeit der langsamsten Teilreaktion bestimmt. Die Auflösung der Deckschicht ist in diesem Fall der am langsamsten verlaufende Prozeß, er wirkt deshalb hemmend auf die Auflösung des Metalls,

¹) Das Verzeichnis der diesbezüglichen Arbeiten von W. J. Müller und Mitarbeitern findet man in der Z. Elektrochem. 35, 365. 1930.

die nur noch durch die Poren der Deckschicht erfolgen kann. In den meisten Fällen aber, wo man mit der Auflösung unedler Metalle in starken Säuren zu tun hat, bilden sich solche Deckschichten, da die gebildeten Salze leicht löslich sind, nicht und der einzige geschwindigkeitsbestimmende Prozeß ist nun der elektrochemische, wodurch sich denn auch die Auflösung eines Metalls in einer Säure von dem eines Salzkristalls in einem Lösungsmittel unterscheidet.

Die Geschwindigkeit des elektrochemischen Prozesses (bzw. der Auflösungsgeschwindigkeit der Metallfläche in verdünnten Säuren) läßt sich nun vollständig durch die Tätigkeit der Lokalströme beschreiben¹⁾. Bezeichnet man mit $\frac{\Delta v}{\Delta t}$ die Auflösungsgeschwindigkeit (das in einer Zeiteinheit pro Quadratcentimeter entwickelte Wasserstoffvolum, welches der in Lösung gegangenen Metallmenge proportional ist) einer Metallfläche (z. B. des Zinks) in Säuren, so besteht folgender Zusammenhang mit der Tätigkeit der Lokalströme:

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} = k \cdot F \cdot \sum_0^n \frac{\varepsilon' - \eta}{r},$$

worin k einen Proportionalitätsfaktor, F die Oberfläche des reagierenden Metalls, ε' — das Potential der sich lösenden Zinkfläche, η — die Wasserstoffüberspannung der Lokalkathoden und r den Gesamtwiderstand eines Lokalstromes bedeuten²⁾. Die Summation ist dabei über n Elemente, die sich pro Quadratcentimeter der sich lösenden Oberfläche befinden, durchzuführen.

Da in den oben angeführten Arbeiten gezeigt werden konnte, daß die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle *Zn*, *Cd*, *Fe* (und teilweise auch der Metalle *Al*, *Sn*) sich quantitativ durch die Theorie der Lokalströme darstellen läßt, so fehlt auch in der angeführten Formel ein Ausdruck, der die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der kristallographischen Richtung angeben würde. Es wäre somit von vornherein zu erwarten, daß sich alle Flächen z. B. eines Zinkeinkristalls mit derselben Geschwindigkeit in verdünnten Säuren lösen werden, zumal es sich erwiesen hat, daß das Auflösungspotential ε' ³⁾ und auch dessen Abhängigkeit von der Stromdichte⁴⁾ auf verschiedenen Flächen eines Zinkeinkristalls dieselben sind. Die Versuche zeigten aber, daß verschiedene künstlich hergestellte Flächen eines Zinkeinkristalls, dargestellt aus Zink »Kahlbaum«, sich in bezug auf die Auflösungsgeschwindigkeit in verdünnter Schwefelsäure verschieden verhalten⁵⁾. Es konnte aber weiter qualitativ bewiesen werden, daß diese verschiedenen vektoriellen Lösungsgeschwindigkeiten durch die verschiedene Lage der Einschlußschichten⁶⁾ (im Kristall) gegen die zu unter-

1) De la Rive, Ann. Chim. Phys. **43**, 425. 1830; T. Ericson-Aurén und W. Palmaer, Z. phys. Ch. **39**, 1. 1901; **45**, 452. 1903; **56**, 689. 1905; M. Centnerszwer und J. Sachs, Z. phys. Ch. **87**, 736. 1919; M. Centnerszwer und M. Straumanis, Z. phys. Ch. **118**, 438. 1925; **128**, 369. 1927; M. Straumanis, Acta Univ. Latviensis **20**, 325. 1928; Z. phys. Ch. **129**, 370. 1927; **148**, 412. 1930; **148**, 349. 1930; A. Thiel und J. Eckell, Z. Elektroch. **33**, 370. 1927.

2) ε' , η und r treten dabei als Funktion der Stromdichte i des Lokalstromes auf.

3) M. Straumanis, Z. phys. Ch. **147**, 161. 1930; P. A. Anderson, J. Am. chem. Soc. **52**, 4000. 1930. 4) Z. phys. Ch. **147**, 473. 1930. 5) Z. phys. Ch. **147**, 476. 1930. 6) Über die Lage der Einschlußschichten im Zinkkristall, besonders in Gegenwart von geringen Cadmiummengen: M. Straumanis, Z. anorg. Ch. **180**, 1. 1929; s. auch Z. phys. Ch. **148**, 417. 1930.

suchenden Flächen hervorgerufen werden¹⁾. Im Sinne der Lokalströme, durch die ja die Auflösung der Kristallfläche erfolgt, äußert sich diese verschiedene Lage der Schichten in einem, veränderten inneren Widerstand der Lokalelemente. Die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit des Zinkkristalls von der Richtung läßt sich also als ein Widerstandsphänomen deuten. Im gleichen Sinne sind auch die Versuche von Aminoff²⁾ an einer Zinkeinkristallkugel zu behandeln: schon die Tatsache, daß sich die Kugel in verdünnter Schwefelsäure löste, zeigt, daß das Metall nicht rein war (wenigstens nicht reiner als *Zn* »Kahlbaum«) und die Beimengungen sich deshalb beim Wachsen des Kristalls in Schichten parallel der Basisfläche ausgeschieden haben mußten, wodurch sie (beim Auflösen der Kugel) auf verschiedenen Flächen als Lokalelemente verschiedene innere Widerstände besaßen, was natürlich eine verschiedene vektorielle Auflösungsgeschwindigkeit zur Folge hatte.

Wird ein Schnitt durch einen Zinkpolykristall gelegt und eine Hälfte in verdünnter Säure aufgelöst, so greift die Säure diese Fläche nicht gleichmäßig, sondern punktiert an (an Stellen wo sich Einschlüsse befinden); erst nach längerem Auflösen bilden sich auf einzelnen Kristalliten in ziemlich seltenen Fällen schöne Flächen aus. Es kann also nur in diesen Fällen von einer Parallelverschiebung der Lösungsflächen die Rede sein. Ganz anders verhält sich aber die erwähnte Schnittfläche, wenn sie der Auflösung in konzentrierten Säuren (z. B. *Zn* in *HCl*) unterworfen wird: die Flächen der Kristallite (auch im Falle eines nicht sehr reinen Metalls) erscheinen dann in schönem matten, sammetartigen Glanz. Schon diese Erscheinung allein könnte zur Annahme Anlaß geben, daß der Auflösungsprozeß in konzentrierter Salzsäure ein anderer ist als in verdünnter. Tatsächlich fand M. Centnerszwer³⁾ beim Auflösen von Cadmium und Zinn in starker Salzsäure einige Anzeichen dafür, daß man es in diesem Fall zusätzlich mit einem chemischen Prozeß zu tun hat. Sollte das auch beim Zink der Fall sein, so könnte man erwarten, daß unter solchen Umständen sich die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Richtung vielleicht in anderer Art als beim Auflösen in verdünnten Säuren äußern wird.

In vorliegender Arbeit soll zuerst untersucht werden, wie die verschiedenen Flächen eines Zinkeinkristalls durch den Eingriff einer starken Säure (*HCl*) abgebaut werden, da eine solche Untersuchung wichtige Anhaltspunkte für weitere Geschwindigkeitsmessungen liefern kann.

Arbeitsmethode.

Die bequemste Methode Ätzerscheinungen und Verschiebungsgeschwindigkeiten an einem Metallkristall erschöpfend in verschiedenen Ätzstadien beobachtend und messend zu verfolgen, ist zweifellos die der Einkristallkugel. Diese Methode besitzt aber, von den Herstellungsschwierigkeiten der Kugel ganz abgesehen, auch gewisse Mängel, besonders wenn mit scharfen Ätzmitteln gearbeitet wird: Da die Ätzung nur wenige Sekunden dauert, bilden sich beim Herausziehen der Kugel aus dem Ätzmittel (was bis zum Abspülen fast ebenso lange dauert wie die Ätzung) auf deren Oberfläche durch die abfließende Flüssigkeit Ätzrillen, die die Beobachtung und Messung beträchtlich erschweren. Weiter sind die neugebildeten Flächen klein und treten meist in großer Zahl (wenn auch vielfach parallel gerichtet) auf, was ziemlich verwirrend wirkt. Für Auflösungsversuche an Metallen ist es aber gerade von Bedeutung, diejenigen Flächen zu bestimmen, die sich beim Auflösen auf einer künstlich hergestellten

1) Z. phys. Ch. **147**, 485. 1930. 2) G. Aminoff, Z. Krist. **65**, 23. 1927.

3) M. Centnerszwer, Z. phys. Ch. **137**, 352. 1928; **141**, 167. 1929.

größeren Fläche ausbilden. Es wurden deshalb aus einem größeren Zinkeinkristall Stücke mit bestimmten, 0,5—4 cm² großen Flächen, die verschiedenen Zonen angehörten, geschnitten. Die Flächen wurden dann weiter geschliffen, auf einer Tuchscheibe bis zu Hochglanz poliert und in Salzsäure geätzt. Da sie sich nach dem Schleifen immer mit einer rekristallisierten Schicht bedeckten, so wurde entweder auf der Tuchscheibe so lange poliert (mit Al_2O_3 für weiche Metalle), bis die Schicht abgetragen worden war, oder es wurde die Schicht abgeätzt und dann die Kristallfläche nachpoliert. Zur weiteren Untersuchung gelangte der von neuem geätzte Schliff unter ein mit drehbarem Objektisch und Polarisations-einrichtung ausgerüstetes Metallmikroskop¹⁾.

Der Einkristall wurde aus den mittleren Fraktionen eines nochmals sublimierten Zinks »Kahlbaum« nach der Methode von Tammann (durch Abkühlung der Schmelze von einer Spitze aus) hergestellt²⁾. Als Ätzflüssigkeit wurde immer konzentrierte reinste Salzsäure, mit Wasser etwas verdünnt (2 Teile HCl konz. sp. Gew. 4,19 und 4 Teil H_2O) verwendet.

Um die auf dem Schliff durch die Ätzung entstandenen neuen Flächen und Ätzfiguren schnell und bequem zu untersuchen, wurde der Schliff auf einen zu diesem Zweck besonders konstruierten Drehtisch gesetzt, dessen mittlerer Teil hier als Fig. 4 dargestellt ist³⁾. Um den Schliff auf dem Tisch zu befestigen, bringt man eine entsprechende Menge Plastilin auf die drehbare, mit Gradeinteilung versehene Scheibe *b* und drückt dann den Schliff mit Hilfe eines planparallelen Glases so lange in die Masse, bis das Glas fest gegen die Flächen *d* des Tisches stößt, womit erreicht wird, daß die Schlifffläche durch die Achse *a* des Drehtisches geht. Stellt man nun den Drehtisch mit dem Präparat unter ein Mikroskop, das mit

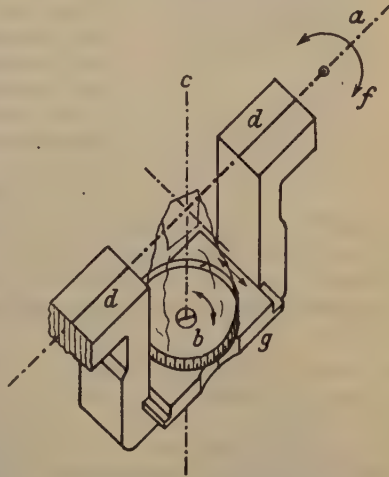


Fig. 4. Vereinfachter Drehtisch für Untersuchungen an Metallkristallen.

einem Vertikalilluminator versehen ist, so gehen beim Drehen des Tisches um die Achse *a* alle Teile des Schliffs, außer dem, der sich in der Achse *a* befindet, aus dem Gesichtsfeld des Mikroskops. Winkelmessungen können dadurch erfolgen, daß man den Schliff so lange dreht, bis das Aufblitzen der feinen neugebildeten Kristallflächen erfolgt; in diesem Moment stehen die reflektierenden Flächen senkrecht zur Achse des Mikroskops (es wurde dieses durch besondere Versuche festgestellt). Reflektieren die Flächen scharf, so ist es möglich auf dem Teilkreis *f* die betreffenden Winkel bis zu einer Genauigkeit von einem $\frac{1}{2}$ Grad abzulesen (größere Genauigkeit ist bei ähnlichen Arbeiten von kleinem Nutzen). Soll der Schliff in einer anderen Richtung untersucht werden, so dreht man

1) Der Firma C. Reichert, Wien. 2) Über die Sublimation des Zinks und Darstellung der Kristalle s. Z. phys. Ch. 147, 162. 1930. 3) Solche Drehtische werden neuerdings nach Angaben des Verfassers von der Firma R. Fuess in Berlin-Steglitz angefertigt.

den Teilkreis b um den nötigen Winkel. Muß die Zone der deutlichen Sichtbarkeit auf dem Schliff zu sich selbst parallel verschoben werden, so erreicht man das durch das Verschieben der Unterlage g um den notwendigen Betrag. Auf diese Weise gelingt es eine jede Fläche unabhängig von ihrer Lage auf dem Schliff, in die Achse a zu bringen und ihre Lage zu bestimmen.

Es wurde bei den Winkelmessungen in der Regel mit einer 60 fachen Vergrößerung gearbeitet. Da in diesem Fall der Abstand des Objektivs vom Präparat etwa 7 mm beträgt, kann man noch Drehungen bis zu 480° mit ziemlich großen Präparaten aus-

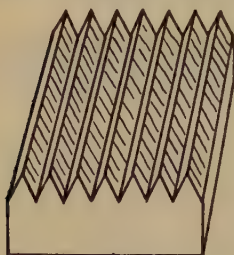


Fig. 2. Ätzrillen auf $(\bar{1}2\bar{1}0)$
(Zn, geätzt mit HCl).

Kristallfläche durch die Ätzung sich selbst parallel verschoben hat, oder ob sich auf ihr neue feine Flächen ausgebildet haben. Um diese Frage sicher zu beantworten, wurde die Erscheinung der sogenannten »Gitterpolarisation« ausgenutzt. An einigen Beispielen soll gezeigt werden, wie das experimentell durchgeführt werden kann.

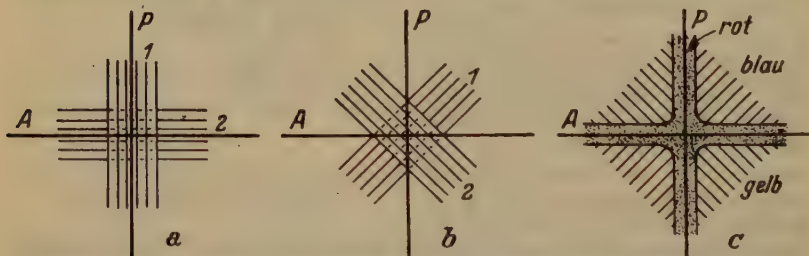


Fig. 3. Gitterpolarisation auf $(\bar{1}2\bar{1}0)$, A — Analysator, P — Polarysator.

Angenommen, es hätte sich eine künstlich angeschliffene und polierte Kristallfläche nach der Ätzung mit äußerst feinen parallelen dachartigen Gebilden bedeckt (Fig. 2). Wird solch ein Präparat unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nikols (im auffallend polarisierten Licht und Analysatornikol) auch bei kleinen Vergrößerungen beobachtet, so tritt beim Drehen des Tisches je noch 90° Auslöschung auf. Die Auslöschung erfolgt dabei in den Lagen 1 und 2 (Fig. 3 a), wenn die Polarisationsachsen senkrecht oder parallel zu der Streifung des Präparats stehen.

In den Zwischenlagen tritt, wohl wegen Bildung elliptisch polarisierten Lichts Aufhellung ein (Fig. 3 b). Schiebt man unter 45° ein Gipsplättchen (rot I. Ordnung oder violett II. Ordnung) in den Schlitz des Mikroskops und dreht den Objektisch,

so leuchtet das Präparat in den Auslöschungsstellungen in roter Farbe (beim Gipsplättchen rot I. Ordnung), in den Zwischenstellungen aber gelblich oder bläulich (Fig. 3 c). Das Präparat verhält sich ähnlich einem einachsigen, optisch positiven Kristall.

Um die Richtung der parallelen Streifung auf der Kristallfläche in dem Falle, wenn die Optik des Mikroskops zur Auflösung der dachartigen Gebilde nicht ausreicht, festzustellen, bringt man das Präparat auf den oben beschriebenen Drehtisch, sucht die Auslöschungsstellungen auf (die Beobachtungsfläche befindet sich senkrecht zum Lichtstrahl) und bringt eine Fläche durch Drehen der Scheibe b , parallel zur a -Achse des Tisches. Dann wird das Präparat in eine Aufhellungsstellung durch Drehung des Objektisches des Mikroskops gebracht und um die a -Achse (Fig. 4) um verschiedene Winkel geneigt. Arbeitet man unter gekreuzten Nikols mit zwischengeschaltetem Gipsplättchen, so können zwei Fälle beobachtet werden: 1. das Präparat verdunkelt sich gänzlich beim Neigen um $3-5^\circ$ und 2. es finden beim Drehen der Achse a um be-

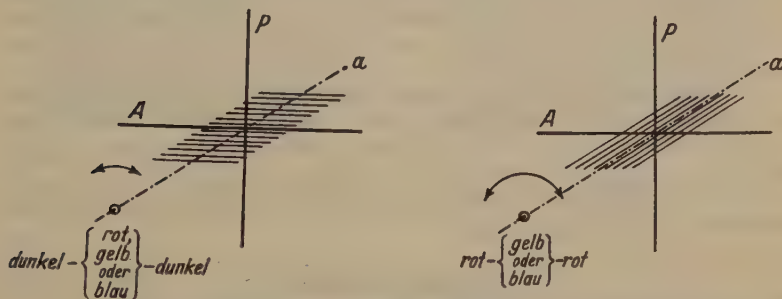


Fig. 4. Bestimmung der Ätzzillenrichtung auf einem Präparat.

trächtliche Winkel Farbenübergänge (gelb-rot, bzw. blau-rot) statt. Im ersten Fall geht die Streifung des Präparats senkrecht zur Achse a des Drehtisches, im zweiten dagegen parallel (s. Fig. 4)

Der Übergang zur roten Farbe erfolgt im letzten Fall deshalb, weil durch die Drehung um die Achse a die Flächen der dachartigen Gebilde senkrecht zum Lichtstrahl des Vertikalilluminators eingestellt werden und das polarisierte Licht ungeändert von den Flächen reflektiert wird¹⁾, was auch am Aufblitzen dieser zu erkennen ist. Wird jetzt der Objektisch des Mikroskops mit dem Präparat um seine Achse gedreht, so ändert sich die Intensität der roten Farbe nicht. Dasselbe Verhalten zeigen hochpolierte große isotrope Kristallflächen.

Befinden sich auf einer größeren Kristallfläche unregelmäßig angeätzte Stellen, so erscheinen diese zwischen gekreuzten Nikols und eingeschobenem Gipsplättchen auf rotem Hintergrunde in grüner Farbe (wohl infolge der Komplementärfarbe), die sich beim Drehen des Tisches nicht mehr ändert. Stark absorbierende Stellen erscheinen allerdings in schwarzer Farbe.

Wird unter denselben Umständen ein geätzter Aluminium- oder Zinkschliff, der aus vielen Kristalliten besteht, betrachtet, so fällt das lebhafte Farbenspiel beim Drehen des Mikroskoptisches auf²⁾. Diese Farbenänderungen sind ganz dieselben, die man

¹⁾ Dieses Verhalten der geätzten Kristallflächen wurde bereits von J. Weerts, Z. techn. Phys. 9, 426. 1928 zu Orientierungsbestimmungen von Aluminiumkristallen benutzt. ²⁾ G. Sachs, Z. Metallk. 17, 299. 1925.

beobachtet, wenn eine gestreifte Einkristallfläche (s. Fig. 2) zwischen gekreuzten Nikols und Gipsplättchen gedreht wird: es finden Farbenübergänge rot-blau (violett)-rot-gelb (orange) (grünlich)-rot, in Abhängigkeit von der Lage der Streifung zu den Auslöschungsrichtungen (rot) statt. Da auf dem geätzten Schliß die Streifungen der Körner die verschiedensten Lagen zu den Auslöschungsrichtungen einnehmen, so erscheinen sie auch in verschiedenen Farben. Jeder einzelne Kristallit des Schlißes liefert aber beim Drehen des Tisches in denselben Stellungen dieselben Farbenübergänge, wie eine Einkristallfläche.

Diese Erscheinungen der Gitterpolarisation, die nur von der Beschaffenheit der Oberfläche, nicht aber von der Isotropie oder Anisotropie des Kristalls abhängig sind, sind durchaus nicht mit den Polarisationserscheinungen, die gerade an anisotropen, nicht geätzten, hochpolierten Metallkristallflächen von J. Königsberger¹⁾, K. Endell und H. Hanemann²⁾, H. Schneiderhöhn³⁾, L. Glaser⁴⁾, J. Orzel⁵⁾ u. a. beobachtet und beschrieben worden sind, zu verwechseln. Sie beruhen bekanntlich auf der Zerlegung des normal auffallenden natürlichen Lichts in zwei senkrecht zueinander schwingende Komponenten und auf deren ungleichen Absorption durch den anisotropen Kristall.

Die Erscheinungen der Gitterpolarisation ermöglichen also schnell und eindeutig zu entscheiden, ob eine Metallkristallfläche beim Ätzen sich selbst parallel verschoben hat, ob sich auf ihr neue treppenartig angeordnete Flächen gebildet haben, oder ob die Ätzung unregelmäßig, ohne eine kristallographische Richtung vorzuziehen, erfolgt ist. Anschließende Flächenbestimmungen können dann schon in gewöhnlichem Licht ausgeführt werden.

Versuchsergebnisse.

Um ein möglichst vollständiges Bild von den Ätzerscheinungen auf den Zinkeinkristallflächen und über die Art des Abbaues dieser Flächen zu gewinnen, wurden verschiedene Flächen, die in einem Quadranten lagen (s. S. 444, Fig. 46, stereographische Projektion der untersuchten und neugebildeten Flächen) auf die schon beschriebene Weise von einem großen Kristall geschnitten, abgeschliffen, poliert, geätzt und mikroskopisch untersucht. Da die Verhältnisse sich ziemlich übersichtlich auf der Zone $[0004 \wedge \bar{4}2\bar{4}0]$ bzw. $[0004 \wedge 44\bar{2}0]$ gestalteten, so soll mit den Flächen dieser Zone zuerst begonnen werden.

1. Die Basisfläche.

Zum Studium der Ätzerscheinungen auf der Basisfläche wurden natürliche Flächen, erhalten durch Brechen der in flüssiger Luft abgekühlten Kristalle, und künstlich hergestellte, hochpolierte verwandt. Die Ätzerscheinungen waren aber auf den Flächen in beiden Fällen dieselben. Die Flächen besaßen, nach dem Eintauchen in Salzsäure der auf S. 433 erwähnten Konzentration (die Stücke wurden mit Pinzetten, die mit Glas-

¹⁾ Z. Krist. 1908, 565, 597, 729, 742.

²⁾ Z. anorg. Ch. 83, 267. 1913;

H. Hanemann, Z. anorg. Ch. 88, 265. 1914.

³⁾ Metalle und Erz 19, 504. 1922.

⁴⁾ Z. techn. Phys. 5, 253. 1924.

⁵⁾ Bl. Soc. Min. 48, 272. 1925.

enden versehen waren, gehalten) und Abspülen in destilliertem Wasser, ein sammetglänzendes, vollständig glattes Aussehen. Die Feinstruktur konnte erst bei 200—400facher Vergrößerung (je nach Ätzdauer) auf-

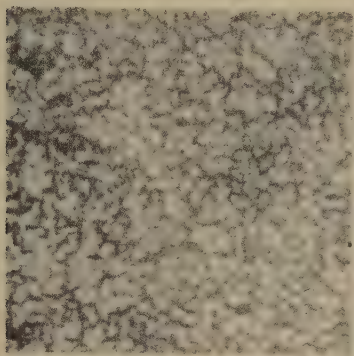


Fig. 5. (0004), geätzt mit HCl ;
400 fach.

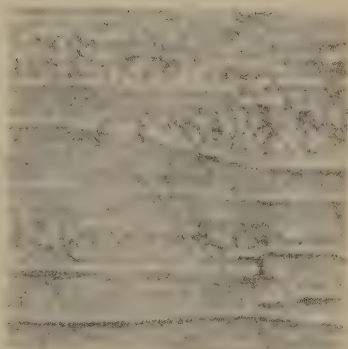


Fig. 6. Zwillingsstreifen auf (0004);
200 fach.

gelöst werden (s. Fig. 5, 6, 7). Bei noch höherer Vergrößerung nehmen die schwarzen Verästelungen zwischen gekreuzten Nikols und eingeschaltetem Gipsplättchen eine grüne Farbe an, die sich beim Drehen des Mikroskopisches nicht ändert (s. Fig. 8).

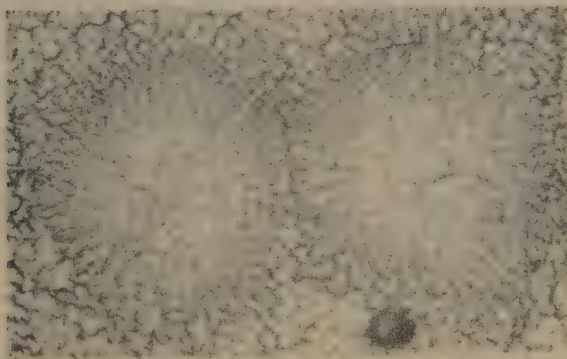


Fig. 7. (0004) Durch haftende H_2 -Bläschen erzeugte Struktur; 200 fach.

Auf die Ausführungen des vorhergehenden Abschnittes bezugnehmend kann folgendes festgestellt werden: beim Ätzen der Basisfläche verschiebt sie sich parallel. Der Abbau der Fläche erfolgt in der

Weise, daß die Säure das Metall an den Stellen, wo sich wahrscheinlich Einschlüsse befinden, angreift, bis zu einer reinen Basisfläche in die Tiefe vordringt und dann seitlich ohne Bevorzugung einer Richtung¹⁾ die angegriffene Schicht abträgt. Auch nach längerem Ätzen lassen sich ganz dieselben Verhältnisse beobachten.

Zwillingsstreifen (Fig. 6) auf (0004) können sofort durch ihre Farbenänderung beim Drehen des Mikroskoptisches erkannt werden.

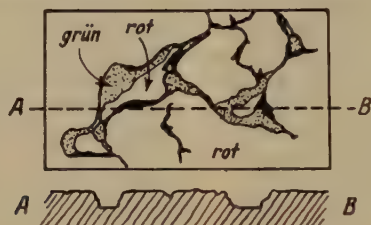


Fig. 8. Ätzgebilde auf (0004).

2. Die Prismen- und Pyramidenflächen II. Stellung.

Ein ganz anderes Bild zeigen nach dem Ätzen die Prismenflächen II. Stellung ($\bar{1}2\bar{1}0$ und $11\bar{2}0$). Die Feinstruktur der glänzenden Oberfläche

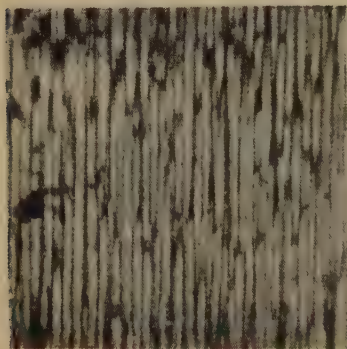


Fig. 9. ($\bar{1}2\bar{1}0$), geätzt mit HCl ;
840fach.

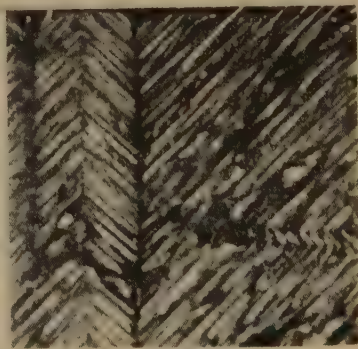


Fig. 40. ($\bar{1}2\bar{1}0$) mit Zwillingsstreifen;
geätzt 705fach.

kann bei kurzen Ätzungen erst bei 500facher Vergrößerung, bei länger dauernden schon früher aufgelöst werden. Zwischen gekreuzten Nikols mit Gipsplättchen beobachtet man alle Farbenerscheinungen, wie sie auf

¹⁾ Werden verdünnte Säuren angewandt, so wird die Abtragung der Schicht in der Richtung der Prismenflächen I. Stellung bevorzugt; s. Z. physikal. Ch. **147**, 484, 1930.

S. 435 beschrieben wurden. Es haben sich somit auf dem Schliff neue parallele Flächen ausgebildet, die als dachartige Gebilde auf Fig. 9 und 10 (s. auch Fig. 2) zu sehen sind (die Schnittlinien der Flächen werden wohl auf der Reproduktion nicht zur Geltung kommen).

Die neugebildeten Flächen, die sich über das ganze Präparat ziehen, bilden mit der Basisfläche einen Winkel von $32 \pm 2^\circ$ und kommen deshalb den Flächen $(\bar{1}2\bar{1}6)$ und $\bar{1}2\bar{1}6$, die ja mit (0001) einen Winkel von $31^\circ 48'$ einschließen, ziemlich nahe (für Zink wurde das Verhältnis $c:a=1,86$ angenommen¹⁾). Es wurde dann weiter eine künstlich hergestellte $(\bar{1}2\bar{1}6)$ -Fläche angeätzt und zwischen gekreuzten Nikols untersucht. Sie verhielt sich ganz ebenso wie die (0001) -Fläche, wird somit durch das Ätzmittel parallel sich selbst abgebaut. Das Verhalten dieser künstlich hergestellten Fläche kann deshalb als zweiter Beweis dafür betrachtet werden, daß die Flächen, die sich auf $(\bar{1}2\bar{1}0)$ bilden, tatsächlich den Indizes $\bar{1}2\bar{1}6$ nahe stehen. Diese Fläche bildet sich nicht nur auf der Prismenfläche aus, sondern auch auf beliebigen Pyramidenflächen der Zone $[0001 \wedge \bar{1}2\bar{1}0]$, mit Ausnahme derer, die mit (0001) einen Winkel kleiner als 20° einschließen. Die Untersuchung der künstlichen Flächen $(\bar{1}2\bar{1}1)$, $(\bar{1}2\bar{1}2)$ und $(\bar{1}2\bar{1}4)$ zeigte, daß sie ganz ebenso gestreift waren

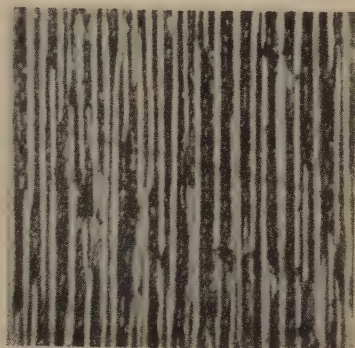


Fig. 11. $(\bar{1}2\bar{1}2)$; geätzt, 500fach.

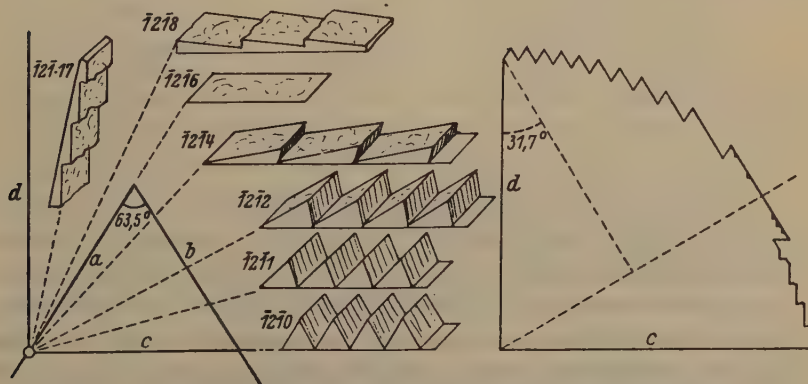


Fig. 12. Ableitung der Subindividuenbildung auf der Zone $[0001 \wedge \bar{1}2\bar{1}0]$.

¹⁾ Hull, Phys. Rev. 17, 574. 1921.

wie $(\bar{1}2\bar{1}0)$, nur besaßen die neugebildeten Flächen verschiedene Winkel gegenüber der Ausgangsfläche (s. Fig. 11), was auch durchaus zu erwarten ist. Die folgende Konstruktion (Fig. 12) erlaubt die Lage der Ätzflächen gegen die Ausgangsfläche zu bestimmen. $(10\bar{1}0)$ liegt in der Zeichenfläche; dann sind a und b die Schnittlinien, die $(\bar{1}2\bar{1}6)$ und $(\bar{1}2\bar{1}\bar{6})$ mit der Zeichenfläche bilden, desgleichen wird diese von den Flächen $(\bar{1}2\bar{1}0)$ und (0001) in den Linien c und d geschnitten. Bei einem Zinkkristall, dessen $(10\bar{1}0)$ in der Zeichenebene liegt und dessen (0001) der Linie d parallel geht, lege man senkrecht zu $(10\bar{1}0)$ verschiedene Schnitte unter solchen Winkeln zu (0001) , wie sie etwa den Flächen $(\bar{1}2\bar{1}1)$, $(\bar{1}2\bar{1}2)$, $(\bar{1}2\bar{1}4)$, $(\bar{1}2\bar{1}6)$ usw. entsprechen; dann stellt die abgeschnittene Spitze des Dreiecks die Lage der »Subindividuen« auf der geätzten Fläche dar (auf den Verlängerungen der Schnittlinien sichtbar). Im Falle der Fläche $(\bar{1}2\bar{1}4)$ konnte natürlich nur die Reflexion der Fläche a beobachtet werden; aber aus dem Winkel, die sie mit $(\bar{1}2\bar{1}4)$ bildete, ließ sich ihre Zugehörigkeit bestimmen.

In der Tabelle 1 sind die Winkel zusammengestellt, welche die neugebildeten Ätzflächen auf den künstlichen Flächen miteinander bildeten. Jeder angegebene Winkel ist ein Mittelwert aus 10 Messungen.

Tabelle 1.

Winkel zwischen den durch die Ätzung neugebildeten Flächen auf verschiedenen Flächen der Zone $[0001 \wedge \bar{1}2\bar{1}0]$.

Angeschl. Fläche	\angle gegen (0001) ber.	\angle zwischen den neugebildeten Flächen	
		gef.	ber.
$(11\bar{2}0)$	90°	$61 \pm 3^\circ$	Winkel
$(\bar{1}2\bar{1}0)$	90°	$64 \pm 2^\circ$	zwischen
$(\bar{1}2\bar{1}1)$	$74^\circ 57'$	$67 \pm 3^\circ$	$(\bar{1}2\bar{1}6)$
$(\bar{1}2\bar{1}4)$	$42^\circ 56'$	$64 \pm 1^\circ$	und
$(\bar{1}2\bar{1}6)$	$34^\circ 48'$	verschiebt sich	$(\bar{1}2\bar{1}\bar{6})$:
		Mittelwert $\sim 63^\circ$	$63^\circ 36'$

Man sieht aus der Tabelle, daß die Mittelwerte um eine bestimmte Lage »oszillieren«; noch mehr fällt dies bei der goniometrischen Untersuchung der geätzten Flächen auf, was in der Tabelle in den angegebenen Fehlergrenzen ihren Ausdruck findet und wahrscheinlich von der Ätzdauer, von der Beschaffenheit der Oberfläche, von der verschiedenen Verteilung der noch vorhandenen Spuren von Fremdmetallen usw. abhängt. Die Fig. 12 rechts zeigt im Schnitt die »Subindividuenbildung« mit $(\bar{1}2\bar{1}6)$ und $(\bar{1}2\bar{1}\bar{6})$ als Begrenzungsflächen auf der Zone $[0001 \wedge \bar{1}2\bar{1}0]$, wenn man einen Zinkeinkristall kreisförmig anschleifen und ätzen würde.

Bildet die Pyramidenfläche mit (0004) einen Winkel kleiner als 20° (s. Fig. 12), so erscheint beim Ätzen die Basisfläche, sie »schlägt durch« (auch auf $(\bar{1}2\bar{1}6)$ konnte dieses in geringem Maße beobachtet werden), die Auflösung erfolgt dann wieder seitlich, ohne merkbare Bevorzugung einer bestimmten Richtung (s. Fig. 13, die hellen Flächen gehören der Basis an).

Die Flächen, die der Zone $[0004 \wedge \bar{1}2\bar{1}0]$ angehören, werden somit vom Ätzmittel (außer 0004) nicht zu sich selbst parallel abgebaut, sondern es bilden sich neue Flächen aus, denen normal der weitere Abbau des Kristalls erfolgt¹⁾.

Ganz ähnlich dem Abbau der (0004) erfolgt auch die Parallelverschiebung der $(\bar{1}2\bar{1}6)$. Als Fig. 14 findet man die Aufnahme einer durch Ätzung gebildeten $(40\bar{1}7)$ -Fläche die sich auf $(10\bar{1}1)$ entwickelt hat (zwar

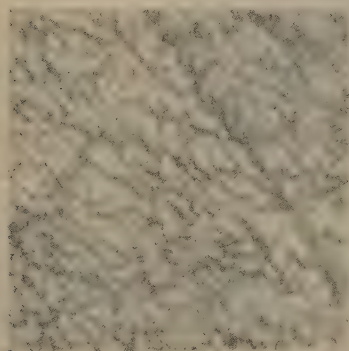


Fig. 13. Auflösung der $(12\bar{1} \cdot 47)$;
500 fach.

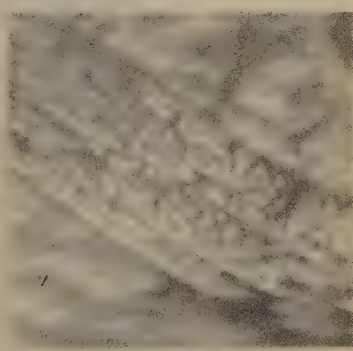


Fig. 14. Abbau der Fläche $(40\bar{1}1)$
über $(40\bar{1}7)$; 600 fach.

gehört sie der Zone $[0001 \wedge 10\bar{1}0]$. Während der Aufnahme stand die optische Achse des Mikroskops schief zur makroskopischen Fläche $(10\bar{1}1)$, aber senkrecht zu den neugebildeten Flächen. Auf diesen Flächen sind dieselben Ätzerscheinungen zu sehen, wie auf der Basisfläche (vgl. besonders Fig. 6). Da auch die Farbenercheinungen übereinstimmen, so ist anzunehmen, daß die beim Ätzen sich gebildeten Flächen alle gleich und ähnlich der Basisfläche abgebaut werden.

3. Die Prismen- und Pyramidenflächen I. Stellung.

Es wurden die Flächen, die der Zone $[0001 \wedge 10\bar{1}0]$ angehörten, untersucht. Die Basisfläche und die Pyramidenflächen mit geringer Neigung

¹⁾ Vgl. hierzu E. Ernst, N. Jb. Min. **56**, 501. 1928.

gegen (0001) verhielten sich beim Ätzen ganz ebenso wie die entsprechenden Flächen der Zone $[0001 \wedge \overline{1}2\overline{1}0]$. Ein Unterschied wurde vor allem im Verhalten der Prismenflächen I. Stellung gegenüber denen II. Stellung festgestellt, denn jene blieben nach kurzer Ätzung beim Drehen des Mikroskoptisches (zwischen gekreuzten Nikols und eingeschaltetem Gipsplättchen betrachtet) die ganze Zeit rot. Das bedeutet, daß die Fläche beim Ätzen zu sich selbst parallel verschoben hat (Fig. 45)

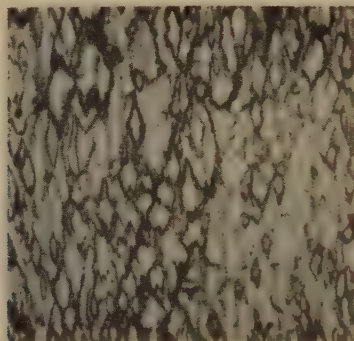


Fig. 45. $(10\overline{1}0)$, geätzt; 880 fach.

Der Abbau der Fläche ist ähnlich dem der (0001), doch scheint hier eine bestimmte Richtung bevorzugt zu sein. Wird die Fläche mit dem Ätzmittel (HCl) längere Zeit (etwa 1—2 Minuten) bearbeitet, so bilden sich auf der fast glatten Fläche winzige Ätzgrübchen aus. Die Grübchen sind von zwei Seiten von Pyramidenflächen I. Stellung begrenzt.

Werden Pyramidenflächen derselben Zone angeschliffen, poliert und in üblicher Weise der Ätzung unterworfen, so bilden sich wie früher neue Ätzflächen aus, über die der weitere Abbau des Kristalls erfolgt. Diese Flächen schließen aber einen anderen Winkel mit (0001) ein als die der Zone $[0001 \wedge \overline{1}2\overline{1}0]$ (s. Tabelle 2).

Tabelle 2.

Winkel zwischen den durch Ätzung neugebildeten Flächen und der Basisfläche auf der Zone $[0001 \wedge 10\overline{1}0]$.

Angeschl. Flächen	\angle gegen 0001 ber.	\angle der neugebildeten Flächen mit (0001)	
		gef.	ber.
$(10\overline{1}0)$ Ätzfig.	90°	$50 \pm 2^\circ$	$(40\overline{4}7)/0001$ $= 50^\circ 50'$
$(20\overline{2}1)$	$76^\circ 51'$	$51 \pm 4^\circ$	
$(10\overline{1}1)$	$65^\circ 4'$	$51 \pm 4^\circ$	
$(10\overline{1}2)$	$47^\circ 2'$	verschiebt sich	

Die Tabelle erlaubt den Schluß zu ziehen, daß die auf den angeführten Kristallschliffen sich neugebildeten Flächen ziemlich nahe der Fläche $(40\bar{4}7)$ kommen. Demgemäß verschob sich auch die Fläche $(10\bar{1}2)$, die nur etwa 4° stärker als $(40\bar{4}7)$ zur Basisfläche geneigt ist, annähernd zu sich selbst parallel (die Abweichung konnte durch die Reflexion konstatiert werden).

Die Ätzerscheinungen sind auf der eben beschriebenen Zone durchaus nicht so einfach wie auf $[0001^\wedge\bar{1}2\bar{4}0]$. So bildeten sich z. B. auf $(10\bar{1}4)$ neue Flächen aus, die einer ganz anderen Zone angehörten. Da die Ätzgebilde nicht gut reproduzierbar waren, so wurde von einer näheren Untersuchung Abstand genommen.

Beim Ätzen der Flächen, die der Zone $[0001^\wedge 10\bar{1}0]$ angehören, verschieben sich nur (0001) , $(40\bar{4}7)$ und $(10\bar{1}0)$ zu sich selbst parallel; der Abbau der übrigen Flächen erfolgt über die genannten drei Flächen.

4. Die Prismen- und Pyramidenflächen III. Stellung.

Es wurde nur eine Prismenfläche in III. Stellung, nämlich die, die mit $(10\bar{1}0)$ und $(\bar{1}2\bar{4}0)$ einen Winkel von 45° einschließt und annähernd der Zone $[0001^\wedge 25\bar{7}0]$ angehört, untersucht. Auf ihr waren langgezogene, der Basisfläche parallel gehende Ätzflächen zu sehen [ähnlich wie auf $(11\bar{2}0)$], die mit (0001) einen Winkel von $37,5^\circ$ bildeten. Weiter wurde ein Viertelkreis (zylinderförmig), derselben Zone angehörend, angeschliffen, geätzt und die Lage der Fläche bestimmt, die beim Ätzen sich parallel verschob. Diese Fläche bildete mit (0001) einen Winkel von $37,5^\circ$, fiel also mit den neugebildeten Flächen, die auf $(25\bar{7}0)$ beobachtet wurden, zusammen. Bringt man diese Fläche in eine senkrechte Stellung zur Achse des Mikroskops, so erscheint zwischen gekreuzten Nikols und eingeschaltetem Gipsplättchen die ganze Zylinderfläche in roter Farbe, die sich beim Drehen des Objektisches nicht ändert. Es befinden sich also auch alle Flächen der »Subindividuen« in paralleler Stellung zur scharf eingestellten Fläche (vgl. Fig. 42, S. 439 rechts), die der Fläche $(25\bar{7} \cdot 48)$ eng benachbart ist. Auf der Zone $[0001^\wedge 25\bar{7}0]$ lassen sich somit ganz ähnliche Ätzverhältnisse wie auf $[0001^\wedge\bar{1}2\bar{4}0]$ feststellen.

5. Die Zone $[0001]$.

Betrachtet man die Prismenflächen dieser Zone, so läßt sich aus dem vorhergehenden feststellen, daß $(10\bar{1}0)$ nach dem Ätzen glatt ist, in der Richtung zu den Prismenflächen II. Stellung sich immer mehr mit langgezogenen, der Basisfläche parallel gehenden Ätzrillen bedeckt. Ist diese Fläche erreicht, so sind die Rillen auch am schönsten ausgebildet und ziehen sich über die ganze Fläche; weiterhin findet wieder der Übergang

Zonen begrenzt, die übrigen sind gestrichelt. Die Zonen, auf denen die entstandenen Ätzflächen liegen, sind strich-punktiert.

Aus dieser Darstellung ist zu sehen, daß sich auf sämtlichen Pyramidenflächen nach der Ätzung neue Flächen ausbilden, die annähernd auf denselben größten Kreisen, »Ätzkreise« oder »Ätzzonen« genannt, liegen. Diese Kreise gehen über die Flächen (1270), (1074) und (1240); (2740), (0174) und (2440) usw. und bilden mit der Basisfläche einen Winkel von 28° . Die Ätzflächen sind dabei nicht auf den ganzen Bereich dieser Großkreise verteilt, sondern auf die mittleren Teile, die auf der Projektion durch doppelte strichpunktierte Linien gekennzeichnet sind, beschränkt. Aus der graphischen Darstellung wäre allerdings zu erwarten, daß sich auf der Zone $[0004 \wedge 1070]$ die Fläche (1072) als Ätzfläche ausbilden wird; tatsächlich bildet sich aber als solche die benachbarte Fläche (4077) aus. Es läßt sich vorläufig nicht sagen, worauf diese Unstimmigkeit beruht; doch kann soviel behauptet werden, daß die Teilstrecken der erwähnten Ätzzonen geometrische Örter darstellen, um welche die sich bildenden Ätzflächen gleichsam »oszillieren«.

Die Flächenpole 0004, 1070, 0170 usw. sind in der Projektion mit einem punktierten Kreis umgeben. Das bedeutet, das bei der Ätzung der Pyramiden- und Prismenflächen, die innerhalb dieser Kreise liegen, sich die Basisfläche oder die Prismenflächen I. Stellung als Ätzflächen ausbilden (vgl. S. 444). In Wirklichkeit werden wohl diese Gebiete auf einer Einkristallkugel als größeres sechsstrahliges Gebilde (um den 0004-Pol) und als kleineres vierstrahliges (um 1070) erscheinen. Übrigens läßt sich das Aussehen einer geätzten Zinkeinkristallkugel aus der angeführten Projektion voraussagen: außer den erwähnten Polen, würden noch die Pole 1072 (bzw. 4077), 1126, 0172 usw. als kleinere glänzende Flecken, vielleicht durch weniger glänzende Linien verbunden, erscheinen; die übrigen Teile der Kugel würden, dank der Subindividuenbildung matt aussehen.

Die Erfahrungen, die bei der Auflösung von Zinkeinkristallen, dargestellt aus reinstem Metall, in Salzsäure gesammelt wurden, lassen sich in folgendem Satz zusammenfassen: Es gibt nur einige Kristallflächen, die durch ein Ätzmittel zu sich selbst parallel abgebaut werden, der Abbau aller übrigen Flächen erfolgt dann über eine oder mehrere dieser Flächen. Das heißt, daß auf einer künstlich hergestellten Kristallfläche beim Angriff durch ein Ätzmittel sich sofort die »Ätzflächen« ausbilden, durch deren Parallelverschiebung der weitere Abbau der makroskopischen Fläche erfolgt.

Viel einfacher steht es mit den Ätzverhältnissen an Metallen, die im kubischen System kristallisieren, z. B. Aluminium (flächenzentriert). Aus

der Untersuchung von J. Weerts¹⁾ folgt, daß bei der Ätzung von verschiedenen *Al*-Kristallflächen mit *HF* und *HCl* sich auf diesen nur die Würfelflächen ausbilden. Denn nur dadurch war es möglich die Orientierung der Kristalle auf optischem Wege²⁾ zu bestimmen.

Über die Richtigkeit dieser Bestimmungen konnte sich Weerts zudem auf röntgenographischem Wege überzeugen.

Auch die Auflösung von Kupferkristallflächen in Ammoniumpersulfat erfolgt in vielen Fällen in gleicher Weise nur über die Würfelfläche: auf dieser Tatsache basiert nämlich die Orientierungsbestimmung nach der Methode der maximalen Reflexionen von G. Tammann³⁾.

Daß der Abbau des Eisens und anderer Metalle beim Angriff des Ätzmittels über eine oder einige Flächen erfolgt, läßt sich sogar aus manchen älteren Arbeiten folgern. So sagt z. B. Heyn in einer sehr eingehenden Studie⁴⁾, daß der eigenartige Glanz von Metallschliffen auf treppenartigen Anfressungen, ähnlich den Ätzfiguren an Mineralkristallen, beruht.

Auch die Methoden der Orientierungsbestimmungen von Bridgman und Czochralski⁵⁾ fußen auf der Tatsache, daß sich beim Ätzen von Metallkristallen ganz bestimmte Flächen ausbilden.

Es bezieht sich der oben angeführte Satz somit nicht nur aufs Zink, sondern höchstwahrscheinlich auch auf alle Metalle, vorausgesetzt daß sie in sehr reinem Zustande durch ebensolche Ätzmittel angegriffen werden.

Es ist deshalb das Überlagerungsprinzip von A. Johnson, das häufig zur Interpretation von Wachstums- und Auflösungserscheinungen an Kristallen verwendet wird und bekanntlich eine Parallelverschiebung aller vorhandenen Flächen fordert, wobei die Bildung von Ätzgruben, -hügeln und -rillen als Nebenerscheinung betrachtet wird, nicht ohne weiteres auf die Auflösung von Metallkristallen anzuwenden. Denn, wie gezeigt werden konnte, erfolgt ja die Auflösung von Metallkristallflächen gerade über die Bildung von Ätzgruben und Ätzrillen, deren Begrenzungs-elemente

1) J. Weerts, Z. techn. Phys. 9, 426. 1928.

2) Standen die Würfelflächen eines geätzten Kristalls senkrecht zur optischen Achse der Weertschen Apparatur, so erschien die Gesamtfläche des Kristalls in violetter Farbe, die sich beim Drehen des Kristalls um die Flächennormale nicht ändert (vgl. S. 435 dieser Arbeit). Aus dieser Lage konnte die Orientierung des Kristalls bestimmt werden. Eine ähnliche Bestimmung an Zinkeinkristallen ist aber nicht möglich, weil es mehrere Flächen gibt, die sich bei der Ätzung parallel verschieben. Man müßte schließlich auch diese Flächen voneinander unterscheiden müssen, was durchaus nicht einfach ist. 3) G. Tammann und A. Müller, Z. Metallk. 18, 69. 1926. 4) Heyn, Mikroskopische Untersuchungen an tief geätzten Eisenschliffen. Mitt. a. d. Kgl. Techn. Versuchsanstalten 1898, 310. 5) Bridgman, Pr. Nat. Acad.

Washington 60, 305. 1925; J. Czochralski, Z. anorg. Ch. 144, 431. 1925.

als »echte Ätzflächen« erscheinen, sich parallel verschieben und dadurch die makroskopische »scheinbare Ätzfläche«¹⁾ abbauen. Auf jene echten Ätzflächen ließe sich vielleicht das Prinzip von Johnsen anwenden. Ob nun dieses Prinzip zur Erklärung der Bildung von mikroskopischen echten Ätzflächen, als den am schnellsten sich lösenden Flächen auf einer künstlichen Metallkristallfläche ausreicht, wurde nicht untersucht.

Die Metallkristalle werden somit durch Ätzmittel über ganz bestimmte wenige Flächen (echte Ätzflächen) abgebaut. Bildet die künstliche Fläche (scheinbare »Ätzfläche«) mit diesen einen Winkel, so bedeckt sich die Fläche mit Ätzfiguren, Ätzrillen oder -hügeln, als deren Begrenzungselemente eine oder mehrere der echten Ätzflächen auftreten. (Es können deshalb aus Messungen an Ätzgrübchen die echten Ätzflächen festgestellt werden). Submikroskopische und mikroskopische Ätzgebilde werden sich immer auf solchen geätzten Flächen bilden, schöne große Ätzfiguren (mit denselben Begrenzungsflächen) dagegen nur unter ganz besonders günstigen Umständen.

Es fragt sich, ob sich diese an Metallkristallen gewonnenen Anschauungen, auch auf Salzkristalle übertragen, somit verallgemeinern lassen. Soweit dem Verfasser die experimentellen Arbeiten des Wachstums und der Auflösung der Kristalle bekannt sind, kann behauptet werden, daß eine solche Verallgemeinerung in gewissem Maße möglich ist. (Vgl. hierzu P. Niggli, Lehrb. der Mineralogie, 1924, S. 642). Ganz ähnliche Ansichten wurden in einer Arbeit über den Kristallabbau durch Ätzung von E. Ernst²⁾ ausgesprochen. Andeutungen in dem Sinne, daß es unter bestimmten Umständen nur wenige Auflösungs- bzw. Wachstumsflächen gibt, findet man auch im experimentellen Material von W. Schnorr³⁾ R. Gross und H. Möller⁴⁾, E. Gille und K. Spangenberg⁵⁾ H. Himmel⁶⁾ u. a.

Es ist dabei noch möglich, daß auf einigen dieser Flächen bei stärkerer Vergrößerung eine Subindividuenbildung zu erkennen sein wird.

In Anbetracht aller hier ausgesprochenen Tatsachen müssen nach Ansicht des Verfassers bei der theoretischen Behandlung des Problems der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung von Kristallflächen (besonders künstlich hergestellten) zwei Fälle unterschieden werden: daß eine Fläche sich parallel verschiebt oder daß diese Verschiebung über die Bildung neuer Flächen erfolgt.

1) Auch E. Ernst, N. Jb. Min. 56, 522. 1928 unterscheidet zwischen »wahren« und »scheinbaren« Verschiebungsgeschwindigkeiten. 2) E. Ernst. N. Jb. Min. 56, 499. 1928; s. auch Z. Krist. 63, 153. 1926. 3) W. Schnorr, Z. Krist. 68, 8. 1928.

4) R. Gross und H. Möller, N. Jb. Min. 53, 123. 1926. 5) E. Gille und K. Stangenberg, Z. Krist. 65, 204. 1927. 6) H. Himmel, N. Jb. Min. 60, 459. 1929.

Zusammenfassung.

Künstlich angeschliffene Flächen eines Zinkeinkristalls, die den Zonen $[0004]$, $[0004 \wedge 10\bar{1}0]$, $[0004 \wedge 12\bar{1}0]$ und $[0004 \wedge 25\bar{7}0]$ angehörten, wurden untersucht. Durch Ätzung dieser Flächen in fast konzentrierter Salzsäure konnten folgende Tatsachen festgestellt werden:

Es gibt nur einige Flächen (echte Ätzflächen) die durch das Ätzmittel zu sich selbst parallel abgebaut werden. Es sind das vor allem die Flächen: (0004) und $(10\bar{1}0)$, dann diejenigen, die auf den mittleren Teilen der Großkreise liegen, die mit der Basisfläche einen Winkel von 28° einschließen.

Der Abbau dieser Flächen erfolgt in der Weise, daß die Fläche senkrecht angegriffen und die angegriffene Schicht seitlich ohne Bevorzugung einer Richtung abgebaut wird.

Der Abbau aller übrigen Flächen, die zwar nach der Ätzung glänzend erscheinen (scheinbare Ätzflächen), erfolgt über den Abbau der echten Ätzflächen, die als Begrenzungsflächen der Ätzgebilde auf der Fläche auftreten.

Die Ätzverhältnisse der Metalle des kubischen Systems erwiesen sich als viel einfacher: es gibt dort meistens unter bestimmten Umständen nur eine echte Ätzfläche.

Es wird eine Methode beschrieben, die auf Grundlage der Gitterpolarisation zu entscheiden erlaubt, ob eine Fläche beim Auflösen sich parallel verschoben hat, ob sich auf ihr neue Flächen gebildet haben, oder ob der Abbau* der Fläche regellos erfolgt ist.

Riga, Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Lettländischen Universität.

Eingegangen den 23. August 1930.

32. Die Methode der Totalreflexion für eine beliebig orientierte Kristallfläche.

Von

Fr. Schwietring in Celle.

(Mit 38 Textfiguren und 30 Tabellen.)

I. Teil.

Inhalt.	Seite
Bezeichnungen	450
Einleitung	451
I. Die Polarisationserscheinungen für die Grenzlinien der Totalreflexion.	
1. Die Konstanten des benutzten Apparates	454
2. Der Einfluß des totalreflektierenden Prismas und des Spiegels auf die Polarisation im Gesichtsfeld	454
3. Die Polarisationserscheinungen der Grenzlinien für spezielle Lagen der Ein- fallsebene bei streifendem Einfall:	
A. in einem einfach brechenden Medium	455
B. in einer Kalkspatplatte senkrecht zur optischen Achse	456
C. in einer Kalkspatplatte parallel der optischen Achse:	
a) Einfallsebene senkrecht zum Hauptschnitt	461
b) Einfallsebene = Hauptschnitt	462
4. Die Polarisationserscheinungen der Grenzlinien für spezielle Lagen der Einfallsebene bei Totalreflexion:	
A. an einem einfach brechenden Medium	463
B. an einer Kalkspatplatte senkrecht zur optischen Achse	471
C. an einer Kalkspatplatte parallel der optischen Achse:	
a) Einfallsebene senkrecht zum Hauptschnitt	477
b) Einfallsebene = Hauptschnitt	480
D. an einer Quarzfläche senkrecht zur optischen Achse	481
E. an einer Quarzfläche parallel zur optischen Achse, Einfallsebene senk- recht zum Hauptschnitt	484
5. Der Polarisationszustand des völlig totalreflektierten Lichtes bei beliebiger Lage von Einfallsebene und Grenzebene.	
A. Beobachtungen	486
B. Analytische Untersuchung	488
6. Der Polarisationszustand der Grenzlinien bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion für beliebige Lage von Einfallsebene und Grenzebene.	
A. Allgemeine Untersuchung:	
a) für streifenden Einfall	491
b) für Totalreflexion	493

B. Beispiele.

- a) Hauptazimut und uniradiales Polarisationsazimut in der reflektierten Wellenebene für Kalkspat parallel zur optischen Achse, $\vartheta = 45^\circ$. 495
 b) Charakteristische Nikolazimute bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion für Kalkspat parallel zur optischen Achse 499

Bezeichnungen im I. Teil.

Die Bezeichnungen sind in der Reihenfolge aufgeführt, wie sie in der Arbeit gebraucht werden.

n = Brechungsindex des zu untersuchenden einfachbrechenden Stoffes für Na -Licht.

N = Brechungsindex der Glashalbkugel für Na -Licht.

G_i, G_a : innere und äußere Grenze der Totalreflexion.

R_1, R_2 : innerer und äußerer Grenzkegel.

J_1, J_2 : innerer und äußerer Grenzwinkel.

i = Einfallswinkel.

F = innerer, d. h. linker Teil des Gesichtsfeldes; $i < J_1$.

F' = mittlerer Teil des Gesichtsfeldes; zwischen G_i, G_a ; $J_1 < i < J_2$.

F'' = äußerer Teil des Gesichtsfeldes; $i > J_2$.

$\mathfrak{P}, \mathfrak{P}'$: Polarisationsellipsen.

W_1, W_2 : schnellere und langsamere Welle im Kristall; W_3, W_4 : zugeordnete Wellen im Kristall; W : zugeordnete Welle im Außenmedium.

p = Polarisationsrichtung; \bar{p} = Polarisationsvektor.

\mathfrak{E} = Einfallsebene; \mathfrak{G} = Grenzebene; \mathfrak{H} = Hauptschnitt.

\mathfrak{N} = Polarisationssebene des Nikols.

N_s^1, N_s^2 : charakteristische Nikolazimute für die minimale Deutlichkeit von G_i, G_a bei streifendem Einfall.

N_7^1, N_7^2 : charakteristische Nikolazimute für die minimale Deutlichkeit von G_i, G_a bei Totalreflexion.

l, m, n, p : Faktoren für die Amplitude in den Grenzbedingungen.

$\varphi_0, \varphi'_0, \varphi'_e$: Normalenwinkel.

$\alpha_0, \alpha'_0, \alpha'_e, \delta_0, \delta_e$: Polarisationsazimute.

R_0, D_0, R_e, D_e : Amplituden.

$a_{11}, a_{23}, a_{33}, a_{12}, a_{13}, a_{22}$: Polarisationskonstanten.

\mathcal{I} = Intensitätsunterschied.

\mathfrak{I} = mittlere Intensität.

D : Deutlichkeitsfaktor.

o, e : ordentliche und außerordentliche Hauptlichtgeschwindigkeit bei optisch einachsigen Kristallen.

ω, ε : zugehörige Hauptbrechungsindizes.

i^* = Winkel der vollständigen Polarisation = Polarisationswinkel.

i_0 = Winkel ohne Polarisation.

E : Amplitude einer einfallenden Welle; E_p, E_s : Komponenten parallel und senkrecht zur Einfallsebene; β_p, β_s : zugehörige Schwächungskoeffizienten bei der Reflexion.

R : Amplitude der reflektierten Welle. R_p, R_s : Komponenten.

A : Amplitude des geradlinig polarisierten Anteils nach der Reflexion bei einfallendem natürlichem Licht.

s : Winkel zwischen Strahl und Normale.

q : Normalengeschwindigkeit.

μ : Winkel zwischen optischer Achse und Einfallslot bei optisch einachsigen Kristallen.
 ϑ : Winkel zwischen Hauptschnitt und Einfallsebene bei optisch einachsigen Kristallen.

Für die Behandlung natürlichen Lichtes:

p_e, s_e : Vektorkomponenten parallel und senkrecht \mathcal{E} .
 F_e, G_e : Amplitudenkomponenten parallel und senkrecht \mathcal{E} .
 νt : Phasenwinkel.
 f, g : Phasenverzögerungen parallel und senkrecht \mathcal{E} .
 p_r, s_r : Vektorkomponenten nach der Reflexion.
 F_r, G_r : Amplitudenkomponenten nach der Reflexion.
 f_r, g_r : zugehörige Phasenverzögerungen.
 r_p, r'_p, r_s, r'_s : komplexe Schwächungskoeffizienten für die Reflexion.
 S : Mittelwert.

A, B, Γ : charakteristische Funktionen für den Polarisationszustand, wenn ein Gemisch von natürlichem und polarisiertem Licht vorliegt.

$\mathfrak{R}_p, \mathfrak{R}_s$: komplexe Amplitudenkomponenten parallel und senkrecht \mathcal{E} nach der Totalreflexion, wenn geradlinig polarisiertes Licht einfällt.

P_s^1 : Polarisationsazimut für G_i bei streifendem Einfall eines Lichtbündels von kleiner Öffnung.

e_1, e_2 : uniradiale Polarisationsazimute einer im Außenmedium einfallenden Welle oder Azimute der großen Hauptachsen für die uniradiellen Polarisationsellipsen e_1, e_2 ; i beliebig.

E_1, E_2 : für J_1 .

e_1, E_2 : für J_2 .

P_s^2 : Azimut der großen Hauptachse für die Polarisationsellipse \mathfrak{P}_s^2 , die ein im Kristall streifend einfallender langsamerer Strahl nach der Brechung besitzt.

q_1, q_2 : uniradiale Polarisationsazimute in der reflektierten Wellenebene; i beliebig. Der Index 4 gilt für das Auftreten der schnelleren Welle. Die Indizes 1, 2 werden bei optisch einachsigen Kristallen durch o, e ersetzt.

P_1, q_2 : für J_1 .

q_1, P_2 : für J_2 .

P_i : Polarisationsazimut für G_i bei reflektiertem Licht.

X, Y, Z : Richtungen der 3 optischen Symmetrieachsen entsprechend den 3 Hauptlichtgeschwindigkeiten $a > b > c$.

q_i : Polarisationsazimut wie P_i , aber für beliebiges i .

H_i : Cornusche Hauptrichtung in der reflektierten Wellenebene mit dem größeren Wert des Schwächungskoeffizienten.

$N_s'^1, N_s'^2$: Nikolazimute wie N_s^1, N_s^2 , aber nach Drehung der Einfallsebene um 480° .

$N_T'^1, N_T'^2$: Nikolazimute wie N_T^1, N_T^2 , aber nach Drehung der Einfallsebene um 480° .

Einleitung.

Die geistreiche und elegante Methode, Brechungsindizes mit Hilfe der totalen Reflexion des Lichtes zu bestimmen, ist dem Prinzip nach zum ersten Male von W. H. Wollaston¹⁾ entwickelt worden. Sein Verfahren war technisch allerdings

1) W. H. Wollaston, A method of examining refractive and dispersive powers. Phil. Trans. 1802, 365—380, 384—386. Vgl. J. Danker, Experimentelle Prüfung der aus den Fresnelschen Gesetzen der Doppelbrechung abgeleiteten Gesetze der Totalreflexion. N. Jb. Min. Beil.-Bd. 4, 245—248. 1886.

noch recht primitiv; er verwendete Tageslicht und stellte auf die gelben Strahlen ein. Er besaß ein Flintglasprisma mit dem Brechungsindex $n = 1,583$, als Immersionsflüssigkeit diente Tolubalsam ($n = 1,60$); so ergab sich der außerordentliche Brechungsindex s beim Kalkspat zu 1,488. Benutzt wurde lediglich das totalreflektierte Licht, nicht etwa die streifend einfallenden Strahlen. Der Brechungsindex wurde direkt abgelesen, eine Rechnung war nicht erforderlich. Bei den Schwierigkeiten des Problems für Kristalle kann es nicht wundernehmen, daß Wollaston sich über die Bedeutung des auftretenden Grenzwinkels nicht ganz klar war; eine Kritik seiner Auffassung hat J. Danker gegeben. Dagegen war sich Wollaston der hohen Vorzüge seiner Methode durchaus bewußt; er nennt als solche: a) die Anwendungsmöglichkeit auch auf undurchsichtige Substanzen, b) die Tatsache, daß eine einzige Kristallfläche für die Messung ausreicht, c) das gleichzeitige Hervortreten aller Brechungsindizes. — Die praktische Ausgestaltung des Wollastonschen Prinzips führte für flüssige und für feste Stoffe zu verschiedenen Apparaturen; für Flüssigkeiten¹⁾ leitete sie zur Methode des streifenden Einfalls und zur Anwendung von zwei starkbrechenden Prismen. Für feste Stoffe wurde der erste große Fortschritt durch F. Kohlrausch²⁾ vollzogen; er gebrauchte wieder wie Wollaston das totalreflektierte Licht und drehte den festen Körper in einer stärker brechenden Flüssigkeit. Er hob die gleichen Vorteile der Methode hervor wie Wollaston und formulierte bereits als Ziel die Bestimmung der drei Hauptbrechungsindizes an einer beliebig orientierten Kristallfläche, die als das mineralogische Fundamentalproblem für die Totalreflexion bezeichnet werden muß. Kohlrausch erkannte auch schon, daß beide Grenzen durch Drehung eines vor das Auge geschalteten Nikols zum Verschwinden gebracht werden können und benutzte diese Erscheinung zur Ermittlung des Charakters der Doppelbrechung. Seine Angabe über den Grund für die beobachtete Polarisierung ist jedoch nur kurz und offenbar nicht zutreffend³⁾. — Ein zweiter großer technischer Fortschritt in der Vervollkommenung der Methode für feste Stoffe wurde erzielt durch die Konstruktionen von C. Pulfrich mit dem Glaszylinder und von E. Abbe⁴⁾ mit der Glashalbkugel, die im Anschluß an Wollaston als stärker brechendes Medium wieder einen festen Stoff wählten, dessen Brechungsindex nicht die große Abhängigkeit von der Temperatur zeigt wie eine Flüssigkeit.

Inzwischen hatte die Methode der Totalreflexion ein recht bedeutsames Ergebnis für die wissenschaftliche Mineralogie gezeitigt; die von Chr. Huygens und A. Fresnel aufgestellten Ausbreitungsgesetze des Lichtes in Kristallen waren durch J. Danker sehr genau experimentell geprüft worden, nachdem zuvor Th. Liebisch⁵⁾ die genauen geometrischen Bedingungen für den Eintritt der Totalreflexion an einem Kristall ganz allgemein aufgestellt hatte. Etwa gleichzeitig wurde das Fundamentalproblem von Ch. Soret⁶⁾ untersucht; er erkannte, daß von den vier Extremwerten des Grenzwinkels bei beliebiger Lage der Grenzfläche drei immer die Hauptbrechungsindizes des Kristalls liefern. Die Ausscheidung des vierten, unbrauchbaren Extremwertes

1) C. Christiansen, Pogg. Ann. **143**, 258. 1874. E. Abbe, Neuere Apparate zur Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens. Jena 1874.

2) F. Kohlrausch, Über die Ermittlung von Lichtbrechungsverhältnissen durch Totalreflexion. Wied. Ann. **4**, 4—33. 1878. 3) F. Kohlrausch, a. a. O. 43.

4) C. Pulfrich, Wied. Ann. **30**, 493, 487. 1887; **31**, 724. 1887. Z. Instr. **7**, 46, 55, 392. 1887. Das Totalreflektometer. Leipzig 1890. — S. Czapki, Kristallrefraktometer nach Abbe, N. Jb. Min. Beil.-Bd. **7**, 175—200. 1890. Z. Instr. **10**, 246—255, 269—275; **13**, 5. 1893. — C. Pulfrich, Z. Krist. **30**, 568—586. 1899. Z. Instr. **19**, 4. 1899.

5) Th. Liebisch, N. Jb. Min. **1885**, I, 245—253; **1885**, II, 184—211; **1886**, II, 47—66. 6) Ch. Soret, Z. Krist. **15**, 45. 1888.

kann allein durch geometrische Betrachtungen nicht erfolgen, weil durch einen einzigen Kristallschnitt im allgemeinen zwei verschiedene Strahlenflächen gelegt werden können. Deshalb hat C. Viola¹⁾, um eine eindeutige Lösung des Problems zu erhalten, die Polarisation der Grenzstrahlen zu Hilfe genommen; er hat die Nikolazimute beobachtet, für welche die Grenze verschwindet oder ein Minimum von Deutlichkeit zeigt. Das Polarisationsproblem war indessen von F. Kohlrausch nur kurz gestreift, die theoretische Betrachtung von E. Ketteler²⁾ war unzureichend. Lediglich von J. Norrenberg³⁾ und C. Pulfrich⁴⁾ lagen Beobachtungen vor, die jedoch dort, wo sie die Unabhängigkeit des für die Auslöschung der Grenze charakteristischen Nikolazimutes von der Art der Beleuchtung (durchgehendes oder reflektiertes Licht) nachweisen sollen, ungenau sind. P. Kaemmerer⁵⁾ hat das Polarisationsproblem im Anschluß an die Arbeiten⁶⁾ von F. E. Neumann, A. Potier, W. Voigt zum ersten Male theoretisch streng in Angriff genommen; Einwendungen⁷⁾ gegen seine Resultate von Fr. Koláček und F. Pockels habe ich als unrichtig nachgewiesen⁸⁾. Von C. Viola sind in den angeführten Arbeiten zur eindeutigen Lösung des Fundamentalproblems zwei sich auf die Polarisation der Grenzen beziehende Regeln aufgestellt, die ich die »Rechnungsregel« und die »Beobachtungsregel« genannt habe. Beide Regeln sind aber theoretisch ungenau und praktisch zeigen sie sich bei einer Anwendung auf Violas eigene Messungen als unzuverlässig; eine theoretisch strenge und allgemein gültige Unterscheidungsregel⁹⁾ ist von mir angegeben. Eine eindeutige Lösung kann auch vermöge einer experimentellen Festlegung der Auslöschungsrichtungen oder der Ebene der optischen Achsen erfolgen. Stets ist indessen außer der Messung der vier extremalen Grenzwinkel mindestens noch eine Beobachtung erforderlich; eine Konstruktion allein, wie Viola glaubte, genügt nicht¹⁰⁾.

In der vorliegenden Abhandlung wird die experimentelle Lösung des Fundamentalproblems auf Grund der theoretischen Studien über die Polarisation der Grenzstrahlen versucht; es soll eine Methode entwickelt werden, die theoretisch gut begründet und in praktischer Hinsicht möglichst einfach ist. Dazu ist es erforderlich, zunächst das Polarisationsproblem noch einmal näher zu betrachten. Der hierzu von Kaemmerer eingeschlagene analytische Weg ist ziemlich abstrakt, das früher von mir benutzte mehr gedankliche Verfahren reicht allein nicht zu einer Klärung aller auftretenden Fragen aus; deshalb wird weiterhin eine anschauliche und den Grad der Polarisation quantitativ erfassende Methode angewendet, die die Intensität des polarisierten Anteils bei der Reflexion natürlichen Lichtes als Funktion des Einfallswinkels

1) C. Viola, Z. Krist. **31**, 40—48, 484—498. 1899; **32**, 113—118, 305—332. 1900; **36**, 245—254. 1902. 2) E. Ketteler, Wied. Ann. **28**, 230. 1886.

3) J. Norrenberg, Über Totalreflexion an doppeltbrechenden Kristallen. Inaug.-Diss. Bonn 1888; Wied. Ann. **34**, 843—866. 1888. Siehe besonders S. 863, Note.

4) C. Pulfrich, Das Totalreflektometer 88. 1890. 5) P. Kaemmerer, Über die Reflexion und Brechung des Lichtes an inaktiven durchsichtigen Kristallplatten. Inaug.-Diss. Göttingen 1904. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **20**, 159—320. 1905.

6) F. E. Neumann, Gesammelte Werke. **2**, 445. Formel 42. 1906 (1835). A. Potier, J. Physique **10**, 349. 1894. W. Voigt, Comp. theort. Phys. II. 622, 629. 1896. 7) Fr. Koláček, Ann. Physik **20**, 433. 1906. F. Pockels, Lehrb. d. Kristalloptik S. 116—117, 210—211. (1906).

8) Fr. Schwietering, Beiträge zur Kenntnis der partiellen und der totalen Reflexion an durchsichtigen inaktiven Kristallen. Inaug.-Diss. Göttingen 1908. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **26**, 363—376. 1908. Weiterhin ist diese Arbeit zitiert mit dem Buchstaben D. 9) Fr. Schwietering, N. Jb. Min. **1912**, I, 24—36. Weiterhin ist diese Arbeit zitiert mit dem Buchstaben M.

10) Fr. Schwietering, Ctrblt. Min. **1913**, 577—580. Vgl. C. Viola, N. Jb. Min. **1912**, II, 45—66.

winkels darstellt. Die Polarisation wird für die Grenzstrahlen allgemein erst dann völlig verständlich, wenn sie zuvor für spezielle Lagen der Einfallsebene untersucht ist. Die ganze Arbeit gliedert sich damit in drei Abschnitte: die Betrachtung des Polarisationsproblems, die Entwicklung der mineralogischen Untersuchungsmethode für das Fundamentalproblem und die Anwendung dieser Methode auf eine Reihe von Mineralien.

Die Arbeit scheint mir aus mehreren Gründen von Interesse zu sein: erstens in theoretischer Hinsicht, weil sie mit dem Polarisationsproblem an die Leistungen von F. E. Neumann, J. MacCullagh, A. Cornu, Th. Liebisch und A. Potier anknüpft und diese fortführt; zweitens in physikalischer Hinsicht, weil sie sich auf die für die gesamte Optik fundamentale Konstante, den Brechungsindex, bezieht; drittens für die mineralogische Praxis, weil die behandelte Untersuchungsmethode nur eine einzige Kristallfläche und nichts über die Orientierung dieser Fläche voraussetzt.

I. Die Polarisationserscheinungen für die Grenzlinien der Totalreflexion.

1. Die Konstanten des benutzten Apparates.

Benutzt wurde das Kristallrefraktometer nach Abbe-Pulfrich in der Ausführung von C. Leiß¹⁾. Die Brechungsindizes der Glashalbkugel (Schmelze Nr. 20704) waren nach den Angaben des Jenaer Glaswerkes Schott u. Gen. für Zimmertemperatur (18° – 22°C): für Na-Licht (Mitte der Linien D_1 , D_2 ; $\lambda = 589,3 \mu\mu$): $n_D = 1,75\,228$, für die gelbe He-Linie (Linie D_3 ; $\lambda = 587,6 \mu\mu$): mittlere Brechung $n_d = 1,75\,252$. Die Meßgenauigkeit für die Proben der Schmelze war $\pm 0,000\,05$; innerhalb der Schmelze sind aber Abweichungen in der vierten Dezimale möglich. Nach C. Pulfrich²⁾ kann als Meßgenauigkeit für $n_D \pm 0,000\,1$ angesehen werden. Temperaturkoeffizient Δn für 1° , mittlere Dispersion $n_F - n_C$ und Abbesche Zahl $v = (n_d - 1) : (n_F - n_C)$ sind für die fragliche Schmelze nicht bestimmt; für sie können aber nach Mitteilung der Firma Carl Zeiß die Werte des Glastypus SF 4 angenommen³⁾ werden. Die folgenden Beobachtungen sind alle mit Na-Licht ausgeführt; sie gründen sich somit auf die angeführte Konstante n_D . Sie wird weiterhin mit N bezeichnet und ist für alle Arbeiten mit diesem Refraktometer als grundlegend anzusehen, wie später bei der Justierung noch deutlicher hervortritt.

2. Der Einfluß des totalreflektierenden Prismas und des Spiegels auf die Polarisation im Gesichtsfeld.

Die Wirkung des totalreflektierenden Prismas im geknickten Beobachtungsfernrohr auf die Polarisation im Gesichtsfeld soll zunächst ganz allgemein nicht in Rücksicht gezogen werden. Die Erscheinungen im

¹⁾ C. Leiß, Die modernen optischen Meßinstrumente des Kristallographen und Petrographen, ihre Beschreibung und Justierung. Fortschr. d. Min. **10**, 36–44. 1925.

²⁾ C. Pulfrich, Z. Krist. **30**, 575. 1899. ³⁾ C. Pulfrich, Wied. Ann. **45**, 609 ff. 1892.

Gesichtsfeld werden mithin so beschrieben, wie sie in einem geraden Fernrohr, d. h. ohne Prisma, auftreten würden; für diese Voraussetzung wird die Theorie völlig exakt entwickelt. Es wird später aber (S. 493, 495) darauf hingewiesen, daß das Prisma auf die Werte der charakteristischen Nikolazimute für das Verschwinden der Grenzen überhaupt keinen Einfluß hat. Das hat schon C. Pulfrich¹⁾ vermutet, wenn er sagt:

»Es scheint, als ob das im Fernrohr befindliche totalreflektierende Prisma seinen Einfluß auf die Polarisation der Grenzkurven nur in geringer Weise ausübe.«

Im Anschluß daran hat Pulfrich²⁾ auch darauf hingewiesen, daß die Betrachtung der Polarisation der Grenzkurven recht schwierig sei und daß dieser Gegenstand eine gründlichere Besprechung verdiene, als sie nach seinen eigenen Untersuchungen möglich sei.

Der Einfluß des Spiegels auf das natürliche Licht richtet sich wesentlich nach den Gesetzen für die Metallreflexion. Der polarisierte Anteil im reflektierten Licht wird hier im allgemeinen erheblich geringer sein als bei der partiellen Reflexion an durchsichtigen Medien, weil eine vollständige Polarisation hier nie eintritt und weil z. B. für Silber das Hauptazimut nur um $1^{\circ}25'$ von 45° abweicht. Da außerdem die bei dem Spiegel in Frage kommenden Einfallswinkel praktisch meistens nur verhältnismäßig klein sind, kann von dem Einfluß des Spiegels abgesehen werden.

3. Die Polarisationserscheinungen der Grenzlinien für spezielle Lagen der Einfallsebene bei streifendem Einfall:

A. in einem einfachbrechenden Medium.

Bei streifendem Einfall ist die Polarisation der Grenzlinien im Gegensatz zum reflektierten Licht verhältnismäßig leicht und in allen Einzelheiten theoretisch streng zu übersehen. Die weiterhin betrachteten

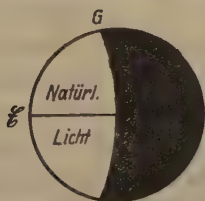


Fig. 4.

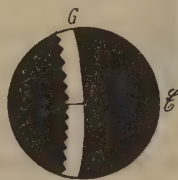


Fig. 4 a.

Fig. 4. Streifender Einfall einfarbigen Lichtes in einem einfachbrechenden Medium. G ist unpolarisiert und bleibt beim Drehen eines Nikols unverändert. E Einfallsebene.

Fig. 4 a. Geringe Öffnung des streifend einfallenden Lichtbündels.

1) C. Pulfrich, Das Totalreflektometer (1890) S. 99. 2) C. Pulfrich, Ebenda, 406.

speziellen Fälle sind für die Justierung des Apparates wichtig. — Für einfachbrechende Medien wie Luft, Wasser, Glas zeigt sich im Gesichtsfeld des Fernrohres nur eine Grenze G ; außerhalb von ihr, im Gebiet der Totalreflexion, herrscht völlige Dunkelheit; innerhalb von ihr, im Gebiet der partiellen Reflexion, befindet sich natürliches Licht.

Beim Drehen eines vor das Auge geschalteten Nikols bleiben sowohl die Deutlichkeit von G als auch die Helligkeit des innerhalb von G befindlichen Feldes unverändert. Für große Öffnung des einfallenden Lichtbündels werden die Erscheinungen wiedergegeben durch die in der Literatur übliche Fig. 1. Tatsächlich wird in der Praxis wohl stets mit einer geringen Öffnung des einfallenden Lichtbündels gearbeitet; der helle Teil des Gesichtsfeldes schrumpft dann auf einen schmalen Lichtstreifen zusammen, wie Fig. 4a es zeigt.

B. Die Polarisationserscheinungen der Grenzlinien bei streifendem Einfall in einer Kalkspatplatte senkrecht zur optischen Achse.

Die Beobachtung zeigt zwei Grenzlinien; die innere, das Gebiet der partiellen Reflexion begrenzende, heiße G_i und die äußere, das Gebiet der totalen Reflexion begrenzende, sei mit G_a bezeichnet.

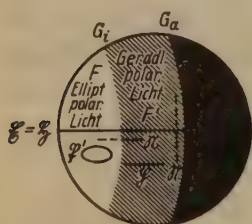


Fig. 2.

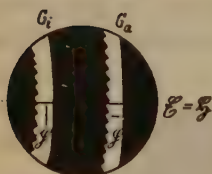


Fig. 2b.

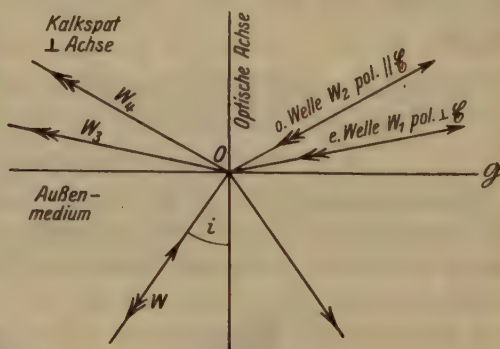


Fig. 2a.

Fig. 2. Streifender Einfall in Kalkspat senkrecht zur optischen Achse.

\mathcal{N} = Polarisationssebene des auslöschenden Nikols.

Fig. 2a. Einfall des Lichtes gegen eine Kalkspatplatte senkrecht zur optischen Achse und Einfall in die Platte. Die Figur erklärt die Polarisation in Fig. 2. Einfallswinkel $i < J_1$. \mathcal{G} Grenzebene, O Einfallspunkt. Für streifenden Eintritt sind $W_1, W_2 \parallel \mathcal{G}$; J_1 und J_2 sind dann die Brechungswinkel.

Fig. 2b. Kalkspat senkrecht zur optischen Achse. Geringe Öffnung des streifend einfallenden Lichtbündels. \mathcal{p} Polarisationsrichtung der Grenzen.

G_i und G_a sind die Schnittlinien der beiden Grenzkegel \mathcal{R}_1 und \mathcal{R}_2 der Totalreflexion mit einer zur Fernrohrachse senkrechten Ebene. Die zu G_i , G_a gehörigen Grenzwinkel J_1 und J_2 sind theoretisch festgelegt durch die Konstruktion von J. Mac Cullagh¹⁾. Bei einer Drehung der Einfallsebene \mathcal{E} , die hier stets ein Hauptschnitt ist, d. h. bei einer Drehung des Horizontalkreises, bleiben J_1 und J_2 konstant; die Grenzkurven der Totalreflexion sind zwei konzentrische Kreise, deren Radien im gleichen Verhältnis stehen wie diejenigen der Schnittkreise zwischen der Indexfläche und der Grenzebene \mathcal{E} . Für G_i verläuft der Strahl der einfallenden schnelleren Welle W_1 , der in diesem Falle mit der Wellennormalen zusammenfällt, streifend; für G_a gilt das Entsprechende für die langsamere Welle W_2 . Bei großer Öffnung des einfallenden Lichtbündels befindet sich innerhalb von G_i elliptisch polarisiertes Licht, da nach jeder Richtung des Außenmediums eine schnellere und eine langsamere im Kristall einfallende Welle gebrochen werden; diese Voraussetzung macht z. B. Kaemmerer²⁾. Die Polarisationsellipse für G_i nach dem inneren, d. h. hier linken, hellen Felde F der partiellen Reflexion hin heiße \mathfrak{P} . Rechts von G_i , nach dem mittleren Felde F' hin, werden nur noch die langsameren, o. Wellen W_2 gebrochen, deren Polarisationsrichtung p der Einfallsebene \mathcal{E} parallel ist. Innerhalb von G_a herrscht die gleiche Polarisationsrichtung, außerhalb davon befindet sich überhaupt kein Licht mehr (Fig. 2 und 2a). Es zeigt sich:

Bei streifendem Einfall des Lichtes in einer Kristallplatte beruhen die für beide Grenzlinien auftretenden Polarisationserscheinungen ganz allgemein auf der Polarisation der beiden durch Doppelbrechung in dem Kristall entstehenden Wellen. Bei großer Öffnung des einfallenden Lichtbündels springt für G_i und G_a nicht nur die Lichtintensität wie beim Einfall in einem einfachbrechenden Medium, sondern auch der Polarisationszustand des gebrochenen Lichtes.

Der Ausdruck »Polarisation der Grenze« ist demnach für ein einfallendes Lichtbündel großer Öffnung recht ungenau; es gibt eine »Polarisation vor der Grenze« und eine »Polarisation hinter der Grenze«. Wohl gibt es jedoch für G_i , G_a je ein bestimmtes Nikolazimut N_S^1 , N_S^2 eines vor das Auge geschalteten Nikols, d. h. einen bestimmten Winkel zwischen der Polarisationsebene \mathfrak{R} des Nikols und der Einfallsebene \mathcal{E} , für welches die Grenze verschwindet oder ein Minimum von Deutlichkeit zeigt. Diese Nikolstellungen sind allgemein dadurch ausgezeichnet, daß die zu dem streifend einfallenden Strahl gehörigen gebrochenen Wellen, die den

1) Vgl. Fr. Schwietring, D. 342. 2) P. Kaemmerer, a. a. O. 268.

Sprung in der Lichtintensität und im Polarisationszustand veranlassen, ausgelöscht werden.

Im vorliegenden Falle verschwindet G_i für:

$$\mathcal{N} \parallel \mathcal{E}, \text{ d. h.: } N_S^1 = 0^\circ \quad (1a)$$

und G_a für:

$$\mathcal{N} \perp \mathcal{E}, \text{ d. h.: } N_S^2 = 90^\circ. \quad (1b)$$

Maximale Deutlichkeit tritt dagegen ein:

für G_i bei: $\mathcal{N} \perp \mathcal{E}$,

für G_a bei: $\mathcal{N} \parallel \mathcal{E}$.

Die Polarisationsebenen \mathcal{N} des auslöschenden Nikols stehen in diesem Falle für beide Grenzen senkrecht aufeinander, was allgemein nicht zutrifft. Die Nikolstellung für maximale Deutlichkeit einer Grenze steht dagegen stets senkrecht auf derjenigen für minimale Deutlichkeit.

Die Gestalt der Polarisationsellipse \mathfrak{P} soll noch berechnet werden. Die im Kalkspat einfallende o. Welle W_2 (Fig. 2a) habe die Amplitude 1, den Normalenwinkel φ_0 und das Polarisationsazimut¹⁾ α_0 ; die im Innern des Kristalls reflektierte Welle W_4 besitze entsprechend die Amplitude R_0 und die Winkel φ'_0 , α'_0 ; für die gebrochene Welle W seien die zugehörigen Größen D_0 , i , δ_0 . Eine Übersicht über die Bezeichnungen gibt die folgende Tabelle 4:

	Welle	Normalen- winkel	Polarisations- azimut	Amplitude
Einfall	W_2	φ_0	α_0	1
Reflexion	W_4	φ'_0	α'_0	R_0
Brechung	W	i	δ_0	D_0

Ferner sei allgemein für eine Welle mit dem Normalenwinkel φ , dem Polarisationsazimut α und der Normalengeschwindigkeit q :

$$l = \cos \varphi \cos \alpha, \quad m = \sin \alpha, \quad n = \sin \varphi \cos \alpha \quad (2)$$

$$p = \frac{\sin \varphi}{q^2} [\sin \alpha (a_{11} \cdot \cos \varphi - a_{13} \sin \varphi) - a_{12} \cos \alpha], \quad (2a)$$

wo die Größen a_{11} , a_{22} , a_{33} , a_{12} , a_{13} , a_{23} die sechs Polarisationskonstanten bedeuten. Dann gelten allgemein die vier Grenzbedingungen²⁾. In dem vorliegenden Falle ist:

$$\alpha_0 = \alpha'_0 = \delta_0 = 0, \text{ so daß } l_0 = \cos \varphi_0, \quad m_0 = 0, \quad n_0 = \sin \varphi_0, \quad p_0 = 0.$$

1) Über die Definition des Normalenwinkels und des Polarisationsazimutes einer Welle vgl. Fr. Schwietering, D. 299—304. Das Polarisationsazimut kann gemessen werden im Intervall von 0° bis 180° , aber auch im Intervall von $+90^\circ$ bis -90° . Weiterhin sei das letztere Intervall allgemein vorgegeben.

2) Vgl. Fr. Schwietering, D. 328.

Mithin kommen hier nur zwei Grenzbedingungen in Frage:

$$l_0 + R'_0 \cdot l'_0 = D_0 \cos i \quad (3a)$$

$$n_0 + R'_0 \cdot n'_0 = D_0 \sin i. \quad (3b)$$

Da: $\varphi'_0 = \varphi_0$ und damit: $l'_0 = l_0$, $m'_0 = 0$, $n'_0 = -n_0$, $p'_0 = 0$, so folgt:

$$D_0 = \frac{l_0 n_0 - n'_0 \cdot l_0}{l_0 \sin i - n'_0 \cos i} = \frac{\sin 2\varphi_0}{\sin(i + \varphi_0)}. \quad (4)$$

Die im Kalkspat einfallende e. Welle W_1 (Fig. 2a) möge auch die Amplitude 1 besitzen, Normalenwinkel und Polarisationsazimut seien φ_e und α_e ; die reflektierte Welle W_3 besitze entsprechend die Größen R'_e , φ'_e , α'_e ; für die gebrochene Welle W seien die Bezeichnungen analog D_e , i , δ_e . Die Bezeichnungen sind zusammengestellt in der folgenden Tabelle 2:

	Welle	Normalen- winkel	Polarisations- azimut	Amplitude
Einfall	W_1	φ_e	α_e	1
Reflexion	W_3	φ'_e	α'_e	R'_e
Brechung	W	i	δ_e	D_e

Nun ist: $\alpha_e = \alpha'_e = \delta_e = 90^\circ$, so daß:

$$l_e = 0, m_e = 1, n_e = 0, p = \frac{\sin \varphi_e}{q_e^2} \cdot v^2 \cdot \cos \varphi_e,$$

wo v die ordentliche Hauptlichtgeschwindigkeit für Kalkspat bedeutet. Die Grenzbedingungen lauten:

$$\begin{aligned} m_e + R'_e \cdot m'_e &= D_e \\ p_e + R'_e p'_e &= D_e \sin i \cos i. \end{aligned} \quad (5)$$

Hier ist $\varphi'_e = -\varphi_e$, mithin: $l'_e = 0$, $m'_e = 1$, $n'_e = 0$, $p'_e = -p_e$.

Wenn N der Brechungsindex des Außenmediums ist, so ist nach dem Brechungsgesetz:

$$\frac{\sin i}{\sin \varphi_e} = \frac{1}{N \cdot q_e} \quad \text{oder} \quad q_e = \frac{\sin \varphi_e}{N \cdot \sin i}.$$

Mit Hilfe dieser Beziehung ergibt sich aus (5):

$$D_e = \frac{2p_e}{\sin i \cos i + p_e} = \frac{2v^2 N^2 \sin i \cdot \cotg \varphi_e}{\cos i + v^2 N^2 \sin i \cotg \varphi_e}. \quad (6)$$

Da bei Anwendung von Na-Licht für den benutzten Apparat $N = 1,75228$ ist, beträgt der innere Grenzwinkel¹⁾ $J_1 = 58,03^\circ$. Ist nun etwa $i = 57^\circ$

1) Vgl. S. 475.

und werden die Hauptbrechungsindizes des Kalkspates nach H. Dufet mit $w = 1,65\,837$ und $\varepsilon = 1,48\,645$ zugrunde gelegt, so ist nach dem Brechungsgesetz:

$$\varphi_0 = 62,40^\circ, \quad \varphi_e = 80,33^\circ.$$

Die Eintragung dieser Werte in (4) und (5) liefert:

$$D_0 = 0,9425, \quad D_e = 0,4530$$

als Halbachsen der Polarisationsellipse \mathfrak{P}' für $i = 57^\circ$. Eine Helligkeitsänderung des Feldes F' beim Drehen eines Nikols kann sich also erst bei recht hoher Apertur des einfallenden Lichtbündels ergeben; sonst kann der Fall eintreten, daß W_2 nicht genügend zur Wirkung kommt und nahezu zirkular polarisiertes Licht resultiert. — Praktisch wird ein Lichtbündel von großer Öffnung etwa dadurch erzielt, daß die *Na*-Flamme durch eine Sammellinse auf den Kristall abgebildet wird; die Breite des hellen Feldes F' richtet sich dann nach dem Linsendurchmesser, der Linsenbrennweite, aber auch nach der Höhe des Kristallzylinders.

Für die übliche experimentelle Beobachtung der Grenzen besitzt das streifend einfallende Lichtbündel nur geringe Apertur. Man kann sich vorstellen, daß sich in dem Kristall nur zwei Wellen in einer Richtung fortpflanzen und beim Austritt sichtbar werden; für J_1 kommt W_2 also überhaupt nicht in Betracht (Fig. 2b). Bei sehr geringer Apertur des einfallenden Lichtbündels haben beide Grenzen eine ganz bestimmte Polarisationsrichtung p ; dann ist eine sehr scharfe Einstellung auf verschwindende Grenze möglich, weil sie jedesmal völlige Dunkelheit des Gesichtsfeldes bedingt¹⁾. — Bei dem üblichen, von den optischen Firmen gelieferten *Na*-Brenner mußte für eine genaue Beobachtung des Grenzwinkels das Blech mit dem rechteckigen Ausschnitt abgenommen werden, weil sonst die beleuchteten Gebiete F' und F'' zu schmal wurden. — Der hier betrachtete spezielle Fall kann dazu dienen, bei optisch einachsigen Kristallen den Charakter der Doppelbrechung festzustellen. Denn bei einem Kristall von positivem Charakter der Doppelbrechung, wie etwa beim Quarz, sind die obigen Betrachtungen sinngemäß zu übertragen; in Fig. 2a vertauschen die o. Welle und die e. Welle ihre relative Lage, die Richtungen p und \mathfrak{N} in Fig. 2 und 2b werden damit um 90° gedreht.

1) Früher (M. 32) habe ich darauf hingewiesen, daß für hohe Apertur des streifend einfallenden Lichtbündels eine scharfe Einstellung auf verschwindende Grenze bei G_i nur durch zwei nebeneinander in das Gesichtsfeld eingeschaltete Nikols möglich wäre, was praktisch allerdings kaum durchführbar ist. Die geringe Apertur des einfallenden Lichtbündels ist also für eine genaue Beobachtung des charakteristischen Nikolazimutes N_g^i äußerst zweckmäßig.

C. Die Polarisationserscheinungen der Grenzlinien bei streifendem Einfall in einer Kalkspatplatte parallel der optischen Achse.

a) Einfallsebene senkrecht zum Hauptschnitt.

Die beiden Grenzlinien G_i , G_a zeigen die gleichen Grenzwinkel J_1 , J_2 wie im vorigen Falle.

Bei einer Drehung der Platte bleibt J_2 konstant, J_1 wächst dagegen und erreicht für den Drehungswinkel von 90° auch den Wert J_2 ; die beobachteten Grenzkurven sind wieder ähnlich den Schnittkurven der

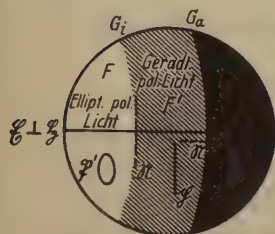


Fig. 3.

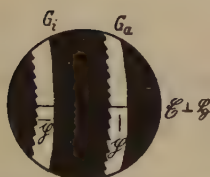


Fig. 3b.

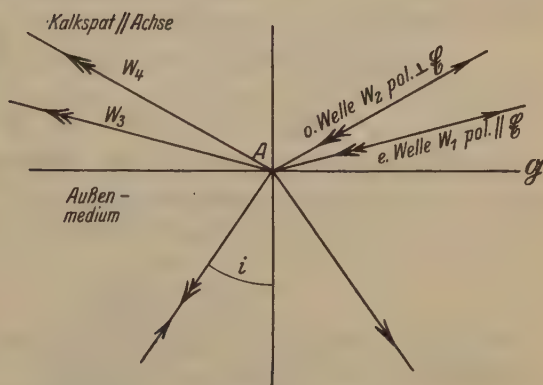


Fig. 3a.

Fig. 3. Streifender Einfall in Kalkspat parallel der optischen Achse.

$\mathcal{E} \perp \mathcal{G}$. \mathcal{N} = Polarisationsebene des auslöschenden Nikols.

Fig. 3a. \mathcal{E} senkrecht zur optischen Achse, A Spur der Achse. Die Figur erklärt die Polarisation in Fig. 3. Einfall des Lichtes im Außenmedium und Einfall in Kalkspat. Für streifenden Eintritt sind W_1 , $W_2 \parallel \mathcal{G}$; J_1 und J_2 sind dann die Brechungswinkel.

Fig. 3b. Kalkspat parallel der optischen Achse.

$\mathcal{E} \perp \mathcal{G}$. Geringe Öffnung des streifend einfallenden Lichtbündels.

Indexfläche mit der Grenzebene \mathcal{G} . Die Polarisationsrichtungen von W_1 , W_2 sind gegenüber denjenigen des vorigen Beispiels um 90° gedreht; das gleiche gilt damit auch für die Polarisationsrichtung p des mittleren Feldes F' zwischen G_i , G_a und ebenso für die Polarisationsebene \mathcal{N} der auslöschenden Nikolstellungen (Fig. 3, 3a, 3b). Bei positivem Charakter der Doppelbrechung treten die gleichen Änderungen ein wie im vorigen Falle. — Es soll noch die Gestalt der Polarisationsellipse \mathcal{P}' im Felde F berechnet werden. Hier ist, wenn für W_1 , W_2 in Fig. 3a wieder die Bezeichnungen nach den Tabellen 1 und 2 gewählt werden:

$$\alpha_0 = \alpha'_0 = \delta_0 = 90^\circ, \\ l_0 = 0, m_0 = 1, n_0 = 0, p_0 = \sin \varphi_0 \cos \varphi_0.$$

Da: $\varphi'_0 = -\varphi_0$, so ist:

$$l'_0 = 0, m'_0 = 1, n'_0 = 0, p'_0 = -p_0.$$

Die Grenzbedingungen lauten für den Einfall von W_2 :

$$1 + R'_0 = D_0 \\ p_0 + R'_0 p'_0 = D_0 \sin i \cos i,$$

so daß:

$$D_0 = \frac{2 \sin 2 \varphi_0}{\sin 2 i + \sin 2 \varphi_0}. \quad (7)$$

Entsprechend ist:

$$\alpha_e = \alpha'_e = \delta_e = 0, \\ l_e = \cos \varphi_e, m_e = 0, n_e = \sin \varphi_e, p_e = 0.$$

Da: $\varphi'_e = -\varphi_e$, so ist:

$$l'_e = l_e, m'_e = 0, n'_e = -n_e, p'_e = 0.$$

Die Grenzbedingungen lauten für den Einfall von W_1 :

$$l_e + R'_e \cdot l'_e = D_e \cos i \\ n_e + R'_e \cdot n'_e = D_e \sin i,$$

so daß:

$$D_e = \frac{\sin 2 \varphi_e}{\sin (\varphi_e + i)}. \quad (8)$$

Für $i = 57^\circ$ folgt: $\varphi_0 = 62,40^\circ$; $\varphi_e = 84,40^\circ$ und (7), (8) liefern für die Halbachsen der Polarisationsellipse \mathfrak{P} :

$$D_0 = 0,9465, \quad D_e = 0,4454.$$

Diese Werte gestatten für die Beobachtung einen ähnlichen Schluß wie im vorigen Beispiel.

b) Einfallsebene = Hauptschnitt.

G_i und G_a fallen zusammen, weil zum Grenzwinkel $J_1 = J_2$ im Kristall nur eine in der Richtung der optischen Achse verlaufende Welle gehört.

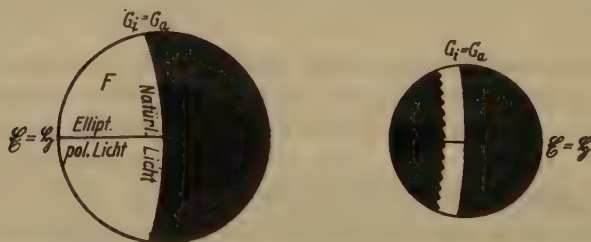


Fig. 4. Streifender Einfall in Kalkspat parallel der optischen Achse. $\mathfrak{E} = \mathfrak{S}$.

Fig. 4a. Kalkspat parallel der optischen Achse.

$\mathfrak{E} = \mathfrak{S}$. Geringe Öffnung des streifend einfallenden Lichtbündels. Grenze unpolarisiert.

Das Feld F zeigt elliptisch polarisiertes Licht, das aber nach der Grenzlinie hin in natürliches Licht übergeht. Die scheinbare Unstetigkeit des Überganges erklärt sich dadurch, daß der Kristall im allgemeinen für eine jede Richtung Doppelbrechung und zwei ganz bestimmte Polarisationsrichtungen zeigt, während sich in der Richtung der optischen Achse natürliches Licht unverändert fortpflanzt. Die Grenzlinie selbst ist somit unpolarisiert und bleibt in ihrer Deutlichkeit beim Drehen eines Nikols unverändert (Fig. 4, 4a).

4. Die Polarisationserscheinungen der Grenzlinien für spezielle Lagen der Einfallsebene bei Totalreflexion:

A. an einem einfachbrechenden Medium.

Die Beobachtung zeigt nur eine Grenze G wie beim streifenden Einfall.

Innerhalb von ihr, d. h. im Gebiet der partiellen Reflexion, besitzt das reflektierte Licht einen geradlinig polarisierten Anteil, dessen Polarisationsrichtung p der Einfallsebene \mathcal{E} parallel ist; G selbst ist un-

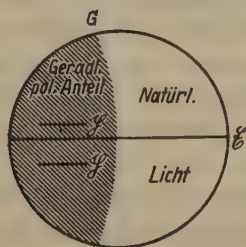


Fig. 5. Totalreflexion an einem einfachbrechenden Medium.

G ist unpolarisiert, aber dennoch verändert sich die Deutlichkeit beim Drehen eines Nikols.

polarisiert. Denn der Schwächungskoeffizient β für die Amplitude einer einfallenden, geradlinig polarisierten Welle ist nämlich ein anderer, je nachdem ob die Polarisationsrichtung parallel \mathcal{E} ist oder ob sie senkrecht zu \mathcal{E} ist; daher rührt der geradlinig polarisierte Anteil nach der Reflexion bei einfallendem natürlichem Licht. G und das Gebiet außerhalb von G sind unpolarisiert; denn eine Amplitudenschwächung kommt hier bei der totalen Reflexion nicht mehr in Frage, und die beiden verschiedenen parallel und senkrecht zu \mathcal{E} infolge der Totalreflexion auftretenden Phasenänderungen haben auf die Polarisation keinen Einfluß¹⁾ (Fig. 5.)

1) Fr. Schwietring, N. Jb. Min. Beil.-Bd. 30, 498—504. 1910. Weiterhin ist diese Arbeit zitiert mit dem Buchstaben T.

Obgleich nun G unpolarisiert ist, zeigt doch die Beobachtung des Grenzwinkels an Luft und an Wasser, nicht dagegen an Glas, daß die Deutlichkeit von G beim Drehen eines Nikols sich sehr merklich verändert. Die Deutlichkeit ist am größten, wenn die Polarisationsebene \mathfrak{N} des Nikols senkrecht zu \mathfrak{E} steht; minimale Deutlichkeit liegt vor für $\mathfrak{N} \parallel \mathfrak{E}$. Diese einfache Tatsache lehrt bereits, daß die Polarisationserscheinungen für streifenden Einfall und für Totalreflexion schon bei einfachbrechenden Medien verschieden sind, für Kristalle muß eine solche Verschiedenheit damit auch vorhanden sein. Es fragt sich jetzt, woher die zunächst sicherlich recht auffallende Erscheinung kommen mag, daß eine völlig unpolarisierte Linie durch einen Nikol in ihrer Deutlichkeit verändert werden kann. Die Beantwortung kann nur dadurch erfolgen, daß die Intensität des reflektierten Lichtes als Funktion des Einfallswinkels näher untersucht wird. — In experimenteller Hinsicht sei noch bemerkt, daß der Spiegel des Apparates von C. Leiß leider die Beobachtung des für die Justierung sehr wichtigen Grenzwinkels an Luft nicht gestattet, weil der Grenzwinkel zu klein ist.

Es falle in einem Außenmedium, d. h. hier in der Halbglasskugel, auf die Grenzebene gegen ein einfachbrechendes Medium wie Luft, Wasser, Glas unter dem Einfallswinkel i eine geradlinig polarisierte Welle mit der Amplitude E , die Komponenten parallel und senkrecht zur Einfallsebene seien E_p , E_s ; die reflektierte Welle habe die Amplitude R mit den Komponenten R_p , R_s . Dann ist:

$$R_p = E_p \cdot \beta_p, \quad R_s = E_s \cdot \beta_s,$$

wo β_p , β_s die Schwächungskoeffizienten für eine parallel und senkrecht zu \mathfrak{E} polarisierte Welle bedeuten. Ist φ der Brechungswinkel, so ist:

$$\beta_p = \frac{\sin(i - \varphi)}{\sin(i + \varphi)}, \quad \beta_s = \frac{\operatorname{tg}(i - \varphi)}{\operatorname{tg}(i + \varphi)}, \quad \frac{\sin i}{\sin \varphi} = \frac{n}{N}, \quad (9)$$

wo N , n die Brechungsindizes der Glashalbkugel und des fraglichen einfachbrechenden Mediums sind.

Der Grenzwinkel J der Totalreflexion folgt aus dem Brechungsgesetz für $\varphi = 90^\circ$. Es ist:

$$\sin J = \frac{n}{N}. \quad (10)$$

Der Polarisationswinkel i^* ist nach dem Brewsterschen Gesetz bestimmt durch:

$$\operatorname{tg} i^* = \frac{n}{N}. \quad (11)$$

Die bei der Reflexion natürlichen Lichtes auftretende partielle geradlinige Polarisation kann leicht mit Hilfe eines anschaulichen Verfahrens

untersucht werden. Natürliches Licht besitzt zylindrische Symmetrie; man kann sich vorstellen, daß es in jedem Moment geradlinig polarisiert ist, daß aber schon in einer verhältnismäßig sehr kleinen Zeit von dem Polarisationsvektor alle möglichen Richtungen durchlaufen werden. Dann wird die Amplitudenschwächung für eine einfallende, geradlinig polarisierte Welle mit der Amplitude E , die das Polarisationsazimut 45° besitzt, für die Polarisation einfallenden natürlichen Lichtes ausschlaggebend sein. Es sei nun: $E_p = E_s = 1$, so daß:

$$E = \sqrt{E_p^2 + E_s^2} = \sqrt{2} \quad (12)$$

und

$$R = \sqrt{\beta_p^2 + \beta_s^2}. \quad (13)$$

(12), (13) geben dann offenbar mit R/E das Schwächungsverhältnis für die Reflexion des einfallenden natürlichen Lichtes, denn zu jedem anderen Polarisationsvektor p des natürlichen Lichtes in der einfallenden Wellenebene kann ein weiterer Vektor derart gefunden werden, daß beide nach der Superposition das Azimut von 45° ergeben. Maßgebend für die Intensität des geradlinig polarisierten Anteils ist der Unterschied in den reflektierten Intensitäten für die beiden Richtungen parallel und senkrecht zu \mathcal{E} ; ist A die Amplitude des geradlinig polarisierten Anteils, so ist also:

$$A^2 = \beta_p^2 - \beta_s^2, \quad A = \sqrt{\beta_p^2 - \beta_s^2}, \quad (14)$$

da bei der Reflexion an einfachbrechenden Medien β_p stets größer als β_s ist.

Luft. — Die angeführten Funktionen von i sind für $n=1$ in der Tabelle 3 ausgewertet und in Fig. 6 dargestellt.

Tabelle 3.
Reflexion natürlichen Lichtes. Luft; Na-Licht.

Einfallswinkel i	0°	40°	40°	$i^*=29,74^\circ$	30°	$33,80^\circ$	$J=34,80^\circ$
Brechungswinkel φ	0°	$47,72^\circ$	$36,83^\circ$	$60,29^\circ$	$64,48^\circ$	$77,40^\circ$	90°
Schwächungskoeffizient β_p in Prozenten	— 27,34	— 28,87	— 34,58	— 50,88	— 54,79	— 73,42	— 100
Schwächungskoeffizient β_s in Prozenten		— 25,79	— 49,77	0	4,246	35,98	100
Reflektierte Amplitude R in Prozenten von E	27,34	27,37	28,48	35,99	36,64	57,82	100
Amplitude A des geradlinig polarisierten Anteils in Prozenten von R	0	33,54	74,22	100	99,92	78,27	0
R^2 in Prozenten von E^2	7,475	7,493	7,940	12,95	13,43	33,43	100
A^2 in Prozenten von R^2	0	44,23	50,72	100	99,84	64,26	0

Es zeigt sich, daß kurz vor J nicht nur die Gesamtintensität (R^2) des reflektierten Lichtes sehr stark ansteigt, sondern daß gleichzeitig die Intensität des geradlinig polarisierten Anteils (A^2) recht steil abfällt. Das partiell reflektierte Licht ist also nahezu bis J beträchtlich polarisiert, daher rührt die beobachtete Veränderung der Deut-

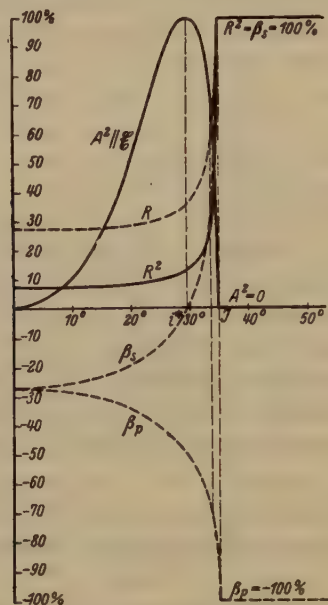


Fig. 6. Reflexion von Na-Licht an Luft. R^2 reflektierte Intensität in Prozenten der einfallenden Intensität E^2 ; A^2 Intensität des geradlinig polarisierten Anteils in Prozenten von R^2 . $i^* = 29,71^\circ$ Polarisationswinkel. Für den Grenzwinkel J springt R^2 innerhalb von 1° um etwa 67%, A^2 um etwa 64%.

lichkeit von G beim Drehen eines Nikols. Diese Tatsache ist von wesentlichem Interesse, weil die Benutzung des Nikols die Ablesung des für die Justierung wichtigen Grenzwinkels bedeutend erleichtert und verschärft.

Bei C. Pulfrich¹⁾ findet sich der Satz, daß die Wahrnehmbarkeit einer Schattengrenze dem Helligkeitsunterschied zu beiden Seiten direkt, der mittleren Helligkeit aber umgekehrt proportional ist, der weiterhin als das Deutlichkeitsgesetz bezeichnet werden soll. Setzt man:

$$\frac{\text{Intensitätsunterschied}}{\text{Mittlere Intensität}} = \text{Deutlichkeitsfaktor } D,$$

so kann D für den Bereich von 1° vor G berechnet werden, wie es in Tabelle 4 geschehen ist.

1) C. Pulfrich, Z. Krist. 30, 572. 1899.

Tabelle 4.

Deutlichkeit der Grenze G der totalen Reflexion. Luft.
Intensität in % von E^2 .

Beobachtungsart	Ohne Nikol	Mit Nikol	
		$N \parallel E$	$N \perp E$
Intensität unpolarisiert	42,95	6,48	6,48
4° vor der Grenze G } polarisiert $\parallel E$	20,48	20,48	—
} im ganzen	33,43	26,96	6,48
Intensität hinter G , unpolarisiert	100	50	50
Intensitätsunterschied ΔS für 4° vor G	66,57	23,04	43,52
Mittlere Intensität \bar{S} für 4° vor G	66,72	38,48	28,24
Deutlichkeitsfaktor D für G	0,9980 = 100%	0,5987 = 59,99%	4,544 = 454,8 %
Änderung der Deutlichkeit von G in %	—	— 40,01%	+ 54,8%

Beim Aufstellen der Tabelle ist noch zu berücksichtigen, daß die Intensität natürlichen Lichtes durch Einschaltung eines Nikols um 50% geschwächt wird, wenn von Lichtverlusten wie etwa durch Absorption abgesehen wird. Nach der Tabelle 4 sinkt die Deutlichkeit für $N \parallel E$ um etwa 40%, für $N \perp E$ steigt sie um etwa 50%.

Wasser, Temperatur = 23°C . — Tabelle 5 und Fig. 7 zeigen für $n = 1,33\ 263$ R^2 , A^2 als Funktionen von i .

Tabelle 5.

Reflexion natürlichen Lichtes. Wasser von 23°C ; Na -Licht.

Einfallswinkel i	0°	40°	20°	30°	$i^* = 37,25^\circ$	40°	$48,54^\circ$	$J = 49,54^\circ$
Brechungswinkel φ	0°	$43,20^\circ$	$26,73^\circ$	$44,44^\circ$	$52,75^\circ$	$57,70^\circ$	$80,40^\circ$	90°
Schwächungskoeffizient β_p in Prozenten	—13,64	—44,17	—46,40	—20,37	—26,73	—30,68	—67,05	—100
Schwächungskoeffizient β_s in Prozenten		—13,04	—44,44	—6,719	0	4,315	49,10	100
Reflektierte Amplitude R in Prozenten von E	43,64	43,62	43,83	45,47	48,90	24,94	58,77	100
Amplitude A des geradlinig polarisierten Anteils in Prozenten von R	0	28,82	59,58	89,64	100	98,04	54,95	0
R^2 in Prozenten von E^2	4,853	4,854	4,913	2,304	3,573	4,80	34,54	100
A^2 in Prozenten von R^2	0	8,306	35,49	80,35	100	96,12	30,19	0

R^2 ist für die partielle Reflexion viel schwächer als bei Luft, A^2 fällt vor J nicht so steil wie bei Luft. $J_{\text{Luft}} = 34,80^\circ$, $J_{\text{Wasser}} = 49,54^\circ$; mit dem größeren Brechungsindex n steigen nach (40), (41) aber sowohl i^* und J wie auch $J - i^*$. Daraus

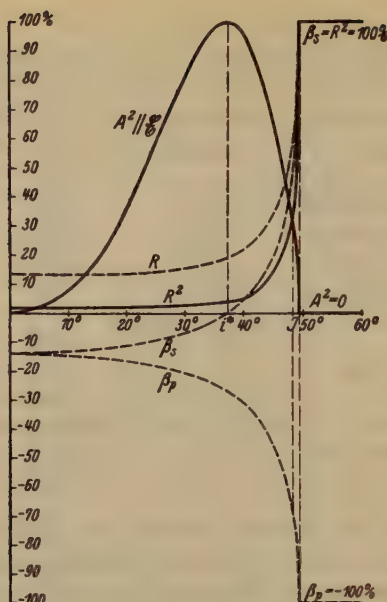


Fig. 7. Reflexion von Na-Licht an Wasser, $t = 23^\circ \text{C}$. $i^* = 37,25^\circ$ Polarisationswinkel, $J = 49,54^\circ$ Grenzwinkel. Die Kurve für A^2 fällt bei J innerhalb von 1° um etwa 30%.

erklärt sich die Abweichung im Verlauf von A^2 . Die Änderung der Deutlichkeit von G wird ersichtlich aus Tabelle 6. Sie steigt innerhalb des Bereiches von 1° vor G für $\mathcal{N} \perp \mathcal{E}$ um etwa 25% und sinkt für $\mathcal{N} \parallel \mathcal{E}$ um etwa 22%; diese Änderung ist mit dem Auge noch recht gut wahrzunehmen, wenn sie auch geringer ist als bei Luft.

Tabelle 6.

Deutlichkeit der Grenze G der totalen Reflexion. Wasser von 23°C Intensität in % von E^2 .

Beobachtungsart	Ohne Nikol	Mit Nikol	
		$\mathcal{N} \parallel \mathcal{E}$	$\mathcal{N} \perp \mathcal{E}$
Intensität } unpolarisiert	24,41	42,06	42,06
1° vor der } polarisiert $\parallel \mathcal{E}$	40,43	40,43	—
Grenze G } im ganzen	34,54	22,49	42,06
Intensität hinter G unpolarisiert	400	50	50
Intensitätsunterschied $\mathcal{A}\mathcal{I}$ für 1° vor G	65,46	27,54	37,94
Mittlere Intensität $\overline{\mathcal{I}}$ für 1° vor G	67,27	36,25	34,03
Deutlichkeitsfaktor D für G	0,9732 = 100 %	0,7590 = 77,98%	1,222 = 125,8%
Änderung der Deutlichkeit von G in %	—	—22,02%	+25,8%

Tabelle 7.
Reflexion natürlichen Lichtes. Glas: $n = 1,6122$; Na-Licht.

Einfallswinkel i	0°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	$J = 66,93^\circ$
Brechungswinkel φ	0°	$40,88^\circ$	$51,83^\circ$	$62,93^\circ$	$70,27^\circ$	$80,40^\circ$	$83,20^\circ$	90°
Schwächungskoeffizient β_p in Prozenten	} $-4,169$	$-4,305$	$-4,722$	$-5,74$	$-7,588$	$-8,33$	$-11,58$	$-57,76$
Schwächungskoeffizient β_s in Prozenten		$-4,023$	$-3,568$	$-2,618$	$-0,7518$	± 0	$+3,286$	$51,93$
Reflektierte Amplitude R in Prozenten von E	$4,169$	$4,167$	$4,186$	$4,462$	$5,392$	$5,894$	$8,515$	400
Amplitude A des geradlinig polarisierten Anteils in Prozenten von R	0	$26,93$	$52,20$	$80,95$	$99,02$	400	$92,26$	0
R^2 in Prozenten von E^2	$0,1738$	$0,1736$	$0,1752$	$0,1994$	$0,2907$	$0,3470$	$0,725$	400
A^2 in Prozenten von R^2	0	$6,776$	$27,25$	$65,53$	$98,05$	400	$85,12$	0

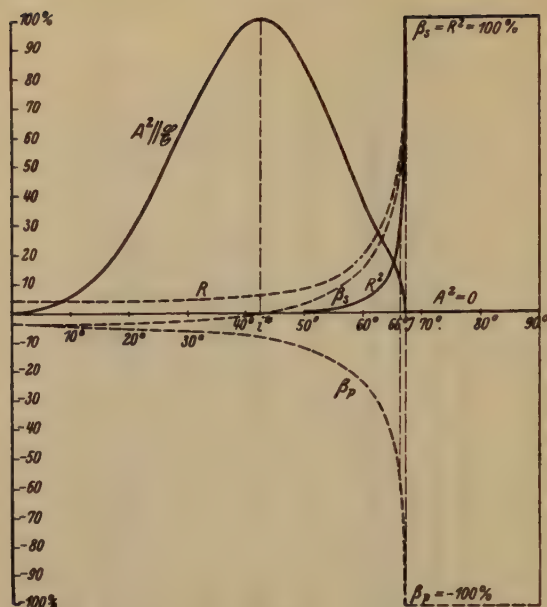


Fig. 8. Reflexion von Na-Licht an Glas. $n_D = 1,6422$. R^2 reflektierte Intensität in Prozenten der einfallenden Intensität E^2 ; A^2 Intensität des geradlinig polarisierten Anteils in Prozenten von R^2 . β_p, β_s Schwächungskoeffizienten; R reflektierte Amplitude; $i^* = 42,64^\circ$ Polarisationswinkel. Für den Grenzwinkel J springt R^2 innerhalb von 4° um etwa 70%, auch die Kurve für A^2 zeigt bei J einen scharfen Knick und fällt innerhalb von 4° um etwa 44%.

Glas. — Tabelle 7 und Fig. 8 zeigen R^2, A^2 als Funktionen von i für $n = 1,6422$. R^2 ist für die partielle Reflexion noch weiter gesunken als beim Wasser; $i^*, J, J - i^*$ sind dagegen noch weiter gestiegen; der Abfall von A^2 vor G ist wiederum noch schwächer geworden.

Tabelle 8.

Deutlichkeit der Grenze G der totalen Reflexion. Glas.
Intensität in % von E^2 .

Beobachtungsart	Ohne Nikol	Mit Nikol	
		$N \parallel E$	$N \perp E$
Intensität unpolarisiert	26,96	43,48	43,48
0,93° vor der Grenze G polarisiert $\parallel E$	3,20	3,20	0
im ganzen	30,46	46,68	43,48
Intensität hinter G unpolarisiert	400	50	50
Intensitätsunterschied $\Delta \mathfrak{I}$ für 0,98° vor G	69,84	33,32	36,52
Mittlere Intensität $\bar{\mathfrak{I}}$ für 0,93° vor G	65,08	33,34	31,74
Deutlichkeitsfaktor D für G	1,073 = 100%	0,9994 = 93,14%	1,454 = 107,3%
Änderung der Deutlichkeit von G in %	—	— 6,86%	+ 7,30%

Nach Tabelle 8 steigt die Deutlichkeit innerhalb eines Bereiches von $0,93^\circ$ vor G für $\mathcal{N} \perp \mathcal{E}$ nur um etwa 7% und fällt für $\mathcal{N} \parallel \mathcal{E}$ auch nur um etwa 7%. Diese Änderung ist mit dem Auge nicht mehr wahrzunehmen; es kann also die Beobachtung an Glas leicht zu der falschen Auffassung führen, daß bei der Totalreflexion an einfachbrechenden Medien ganz allgemein die Grenze G als völlig unpolarisiert durch einen vorgeschalteten Nicol in ihrer Deutlichkeit nicht zu beeinflussen sei. — Eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Tabellen 4, 6, 8 zeigt Tabelle 9.

Tabelle 9.

Deutlichkeit der Grenze G der totalen Reflexion. Intensität in % von E^2 .

Beobachtungsart		Ohne Nicol	Mit Nicol	
			$\mathcal{N} \parallel \mathcal{E}$	$\mathcal{N} \perp \mathcal{E}$
Luft	$\angle \mathcal{S}$ für 4° vor G	66,57	23,04	43,52
	$\overline{\mathcal{S}}$ für 4° vor G	66,72	38,48	28,24
	D	0,9980 = 100%	0,5987 = 59,99%	1,544 = 154,8%
	Änderung von D in %	—	— 40,04%	+ 54,80%
Wasser von 23°C	$\angle \mathcal{S}$ für 4° vor G	65,46	27,51	37,94
	$\overline{\mathcal{S}}$ für 4° vor G	67,27	36,25	31,03
	D	0,9732 = 100%	0,7590 = 77,98%	1,222 = 122,8%
	Änderung von D in %	—	— 22,02%	+ 25,80%
Glas	$\angle \mathcal{S}$ für $0,93^\circ$ vor G	69,84	33,32	36,52
	$\overline{\mathcal{S}}$ für $0,93^\circ$ vor G	65,08	33,34	31,34
	D	1,073 = 100%	0,9994 = 93,14%	1,151 = 107,3%
	Änderung von D in %	—	— 6,86%	+ 7,30%

B. Die Polarisationserscheinungen der Grenzlinien bei Totalreflexion an einer Kalkspatplatte senkrecht zur optischen Achse.

Die Beobachtung zeigt die beiden Grenzwinkel J_1, J_2 wie bei streifenförmigem Einfall, in den Gebieten F, F' des Gesichtsfeldes ergibt die Drehung des Nikols einen geradlinig polarisierten Anteil mit der Polarisationsrichtung $p \perp \mathcal{E}$. Außerhalb von G_a zeigt die Nikoldrehung keine Inten-

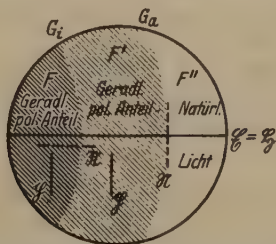


Fig. 9. Totalreflexion an Kalkspat senkrecht zur optischen Achse.
 \mathcal{N} = Polarisationsebene des auslöschenden Nikols.

sitätsschwankungen; in der Tat ist das hier reflektierte Licht auch der Theorie nach völlig unpolarisiert, wie ich früher¹⁾ nachgewiesen habe. Es ist nun recht auffallend, daß die unpolarisierte Linie G_a bei der Beobachtung für $\mathcal{N} \perp \mathcal{E}$ völlig verschwindet. Diese Erscheinung ist zunächst noch merkwürdiger als die Deutlichkeitsschwankungen der Grenze für Luft und Wasser. Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich das erklärt.

Als Brechungsindizes seien wieder zugrunde gelegt die Werte von H. Dufet: $\omega = 1,65\ 837$; $\varepsilon = 1,48\ 645$. Die Schwächungskoeffizienten²⁾ sind (vgl. Fig. 2a):

$$\beta_o = \beta_p = \frac{\sin(i - \varphi_o)}{\sin(i + \varphi_o)} \quad (15)$$

$$\beta_e = \beta_s = \frac{\cos(i + \varphi_e) \sin(i - \varphi_e) \mp \sin^2 \varphi_e \operatorname{tg} s_e}{\cos(i - \varphi_e) \sin(i + \varphi_e) \pm \sin^2 \varphi_e \operatorname{tg} s_e}, \quad (16)$$

$$\text{wo:} \quad \pm \operatorname{tg} s_e = \frac{(v^2 - q_e^2) \cotg \varphi_e}{q_e^2} \quad (17)$$

$$\text{und} \quad v = \frac{1}{\omega}, \quad e = \frac{1}{\varepsilon}.$$

Es bezeichnen i den Einfallswinkel, φ_o und φ_e die zugehörigen Brechungswinkel, q_e die Normalengeschwindigkeit der außerordentlichen Welle, v und e die beiden Hauptlichtgeschwindigkeiten, s den Winkel zwischen Strahl und Normale. Ist μ der Winkel zwischen Einfallslot und optischer Achse, so ist hier: $\mu = 0$; die Polarisationskonstanten³⁾ sind:

$$a_{11} = v^2, \quad a_{22} = v^2, \quad a_{33} = e^2, \quad a_{12} = a_{13} = a_{23} = 0. \quad (18)$$

Nach dem Brechungsgesetz ist:

$$\frac{\sin i}{\sin \varphi_o} = \frac{\omega}{N} \quad \text{oder:} \quad \sin \varphi_o = \frac{N}{\omega} \sin i, \quad (19)$$

$$\frac{\sin i}{\sin \varphi_e} = \frac{1}{N \cdot q_e} \quad \text{oder:} \quad q_e = \frac{\sin \varphi_e}{N \cdot \sin i}. \quad (20)$$

Die Kirchhoffsche Gleichung³⁾ 4. Grades lautet hier:

$$[v^2 + (e^2 - h^2) \operatorname{tg}^2 \varphi] [v^2 + (v^2 - h^2) \operatorname{tg}^2 \varphi] = 0, \quad \text{wo:} \quad h = \frac{1}{N \sin i}.$$

Die Nullsetzung des zweiten Faktors führt auf (19), diejenige des ersten Faktors liefert:

$$\operatorname{tg}^2 \varphi_e = \frac{v^2}{h^2 - e^2}. \quad (21)$$

1) Fr. Schwietring, T. 506—508.

2) Vgl. Fr. Schwietring, D. 322—323.

3) Vgl. Fr. Schwietring, D. 307.

(15) bis (24) ergeben in Verbindung mit den hier auch geltenden Gleichungen (13), (14) die Tabelle 40, Fig. 10 und Tabelle 41.

Tabelle 40.

Reflexion natürlichen Lichtes. Kalkspat senkrecht zur optischen Achse. Na-Licht.

Einfallswinkel i	0°	10°	20°	$i^*=27,43^\circ$	36°	40°	44°	50°
Brechungswinkel φ_o	0°	10,57°	21,19°	29,13°	38,39°	42,78°	47,23°	54,04°
Brechungswinkel φ_e	0°	10,62°	21,55°	30,41°	40,09°	46,45°	51,99°	62,07°
Schwächungskoeffizient $\beta_o = \beta_p$ in %	-2,752	-2,834	-3,154	-3,556	-4,329	-4,889	-5,635	-7,263
Schwächungskoeffizient $\beta_e = \beta_s$ in %		-2,439	-4,416	0	4,778	5,276	8,537	17,26
Reflektierte Amplitude R in % von E	2,752	2,644	2,445	3,556	3,34	5,086	7,233	13,25
Amplitude A des geradlinig polarisierten Anteils in % von R	0 %	88,46	81,5	100	84,86	27,47 $\perp \mathcal{E}$	62,74	83,62
R^2 in % von E^2	0,07574	0,06994	0,05979	0,1264	0,1096	0,2587	0,5232	1,756
A^2 in % von R^2	0 %	14,79	66,42	100	71,16	7,547 $\perp \mathcal{E}$	39,32	69,92

Tabelle 40 (Fortsetzung).

Einfallswinkel i	54°	57°	$J_1=58,03^\circ$	63°	69°	70°	70,44°	$J_2=71,17^\circ$
Brechungswinkel φ_o	58,74°	62,4°	63,7°	70,30°	80,6°	83,20°	83,60°	90°
Brechungswinkel φ_e	70,68°	80,33°	90°	—	—	—	—	—
Schwächungskoeffizient $\beta_o = \beta_p$ in %	-8,958	-10,80	-11,64	-17,46	-39,74	-50,64	-52,60	-100
Schwächungskoeffizient $\beta_e = \beta_s$ in %	29,99	54,69	100	100	100	100	100	100
Reflektierte Amplitude R in % von E	22,13	39,43	71,48	71,80	76,09	79,26	79,94	100
Amplitude A des geradlinig polarisierten Anteils in % von R	91,46	96,17	98,70	97	85,28	76,94	75,24	0
R^2 in % von E^2	4,899	15,54	50,66	51,55	57,90	62,82	63,85	100
A^2 in % von R^2	83,64	92,48	97,42	94,09	72,73	59,20	56,64	0

Für $i = 0$ ist: $\varphi_o = \varphi_e = 0$. β_p, β_s werden dann nach (15), (16) unbestimmt, es ist in diesem Falle:

$$\beta_p = \beta_s = \frac{1 - z}{1 + z}, \quad \text{wo: } z = \frac{N}{\omega}.$$

Tabelle 11.

Deutlichkeit von G_i und G_a . Kalkspat senkrecht zur optischen Achse. Intensität in % von E^2 . Deutlichkeit von G_i ohne Nikol = 100 %.

Beobachtungsart		Innere Grenze G_i			Äußere Grenze G_a		
		Ohne Nikol	Mit Nikol		Ohne Nikol	Mit Nikol	
			$\mathcal{N} \parallel \mathcal{E}$	$\mathcal{N} \perp \mathcal{E}$		$\mathcal{N} \parallel \mathcal{E}$	$\mathcal{N} \perp \mathcal{E}$
Intensität vor der Grenze	unpolarisiert	4,17	0,585	0,585	27,70	43,85	43,85
	polarisiert $\perp \mathcal{E}$	44,37	0	44,37	36,45	0	36,45
	im ganzen	45,54	0,585	44,96	63,85	43,85	50
Intensität hinter der Grenze	unpolarisiert	4,34	0,655	0,655	100	50	50
	polarisiert $\perp \mathcal{E}$	49,35	0	49,35	—	—	—
	im ganzen	50,66	0,655	50,01	100	50	50
Intensitätsunterschied \mathcal{IS} für $1,03^\circ$ vor der Grenze		35,12	0,070	35,05	36,45	36,45	0
Mittlere Intensität $\bar{\mathcal{I}}$ für $1,03^\circ$ vor der Grenze		33,1	0,620	32,49	34,93	34,93	50
Deutlichkeitsfaktor D für die Grenze		1,064	0,4429	1,079	0,4412	1,182	0
		= 100%	= 10,64%	= 104,7%	= 44,58%	= 106,7%	= 0%
Änderung der Deutlichkeit der Grenze in %		—	— 89,36%	+ 4,7%	—	+ 65,12%	— 44,58%

Da hier Einfallsebene = Hauptschnitt, lautet die Gleichung¹⁾ für den Polarisationswinkel i^* :

$$m_e \sin i^* \cos i^* - p_e = 0,$$

wo m und p die S. 458 definierten Größen sind. Es ist:

$$m_e = 1, \quad p_e = \frac{n^2}{g_e^2} \sin \varphi_e \cos \varphi_e.$$

Das Eintragen dieser Werte führt unter Benutzung von (20), (21) nach einigen Umformungen zu:

$$\sin^2 i^* = \frac{n^2 N^2 - 1}{n^2 e^2 N^4 - 1}, \quad (22)$$

woraus $i^* = 27,43^\circ$ folgt. Es ist bemerkenswert, daß i^* hier noch geringer ist als für Luft.

Nach der Konstruktion von J. Mac Cullagh sind die Grenzwinkel J_1, J_2 bestimmt durch:

$$\sin J_1 = \frac{\varepsilon}{N}, \quad \sin J_2 = \frac{\omega}{N}, \quad (23)$$

1) Fr. Schwietering, Über den Polarisationswinkel der durchsichtigen inaktiven Kristalle. Ber. Berl. Akad. 18, 428. 1911. Weiterhin ist diese Arbeit zitiert mit dem Buchstaben P.

sodaß:

$$J_1 = 58,03^\circ = 58^\circ 1' 38''.$$

$$J_2 = 71,17^\circ = 71^\circ 9' 30''.$$

Aus Fig. 10 erhellt nun die allgemein zutreffende Tatsache, daß die Polarisationserscheinungen für die innere und für die äußere Grenze völlig verschieden sind. Der innere Grenzwinkel J_1 zeigt für das reflektierte Licht stets wie der Polarisationswinkel i^* ein Maximum der Polarisation, das auf der starken

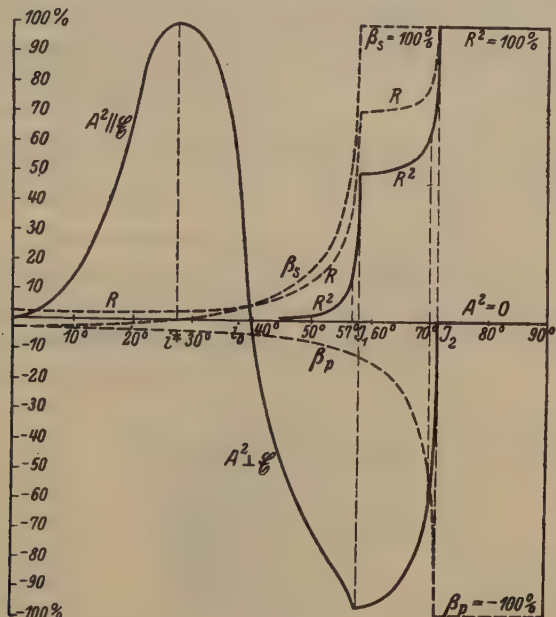


Fig. 10. Reflexion von Na -Licht an Kalkspat senkrecht zur optischen Achse. R^2 reflektierte Intensität in Prozenten der einfallenden Intensität E^2 ; A^2 Intensität des geradlinig polarisierten Anteils in Prozenten von R^2 . β_p, β_s Schwächungskoeffizienten; R reflektierte Amplitude; $i^* = 27,43^\circ$ Polarisationswinkel; i_0 Winkel ohne Polarisation. Für J_1 springt R^2 innerhalb von 1° um etwa 35%, für J_2 um etwa 36%. Die Kurve für A^2 zeigt scharfe Knicke für J_1 und J_2 und springt für J_2 innerhalb von 1° um etwa 57%.

Differenz von β_p, β_s beruht. In diesem besonderen Falle besteht nur der Unterschied, daß das unter i^* reflektierte Licht parallel \mathcal{E} und das unter J_1 reflektierte zu etwa 97% senkrecht zu \mathcal{E} polarisiert ist. Beim Auslösen von G_i , das für $R \parallel \mathcal{E}$ eintritt, erfolgt eine fast völlige Verdunkelung des Gesichtsfeldes. Es ist bemerkenswert, daß auch die Kurve für die Intensität des geradlinig polarisierten Anteils (A^2) für J_1 einen Knick zeigt wie die Kurve für die reflektierte Gesamtintensität (R^2). — Die äußere

Grenze G_a ist unpolarisiert, sie entspricht der einen Grenze G bei der Reflexion an einfachbrechenden Medien; ihre Auslöschbarkeit beruht lediglich auf dem steilen Verlauf der A^2 -Kurve zwischen J_1, J_2 und würde bei allmählich zunehmender Doppelbrechung ähnlich wie bei der Grenze für Glas schließlich unmöglich werden. Tabelle 44 zeigt weiter, daß für $\mathcal{N}\parallel\mathcal{E}$ die Deutlichkeit von G_i um etwa 89% und für $\mathcal{N}\perp\mathcal{E}$ die Deutlichkeit von G_a in der Tat bis auf 0 heruntersinkt. Beim Verschwinden von G_a wird jedoch die Intensität des äußeren hellen Feldes F'' nur auf 50% heruntergedrückt, während beim Auslöschen von G_i nahezu völlige Dunkelheit vorliegt. Ferner folgt aus der Tabelle, daß die sehr geringe Deutlichkeit von G_a für $\mathcal{N}\parallel\mathcal{E}$ auf etwa das $2\frac{1}{2}$ -fache gesteigert wird, was für die Justierung des Instrumentes von großer Wichtigkeit ist.

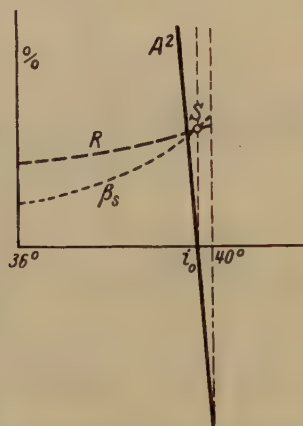


Fig. 40a. i_0 Einfallswinkel ohne Polarisation.

Kalkspat senkrecht zur optischen Achse, Na-Licht. Der Schnittpunkt S der Kurven für R und β_s liegt lotrecht über i_0 . Nach der Zeichnung ist $i_0 = 39,70^\circ$.

Es ist außerdem in theoretischer Hinsicht lehrreich, wenn es auch praktisch ohne Bedeutung ist, daß ein Einfallswinkel i_0 existiert, für den das reflektierte Licht völlig unpolarisiert ist. Er ist ausgezeichnet durch die Beziehung: $\beta_s = -\beta_p$ und trennt die Einfallswinkel, für welche das reflektierte Licht einen parallel zu \mathcal{E} polarisierten Anteil besitzt von denen, für welche der Anteil senkrecht zu \mathcal{E} polarisiert ist. Die Verhältnisse für i_0 sind besser ersichtlich aus der in fünfmal größerem Maßstabe gezeichneten Fig. 40a.

Wenn β_p, β_s bis auf das Vorzeichen gleich sind, so ist nach (13): $R = |\beta|\sqrt{2}$ und da nach (12): $E = \sqrt{2}$, so ist: $R/E = |\beta|$. Ist β in Prozenten angegeben, so muß für $\beta_s = -\beta_p$ der absolute Wert von β

also auch R in Prozenten liefern. Die Abszisse i_0 des Schnittpunktes der A^2 -Kurve mit der Abszissenachse muß demnach senkrecht unter dem Schnittpunkt S zwischen der R -Kurve und der β_s -Kurve liegen, was durch die Figur auch bestätigt wird. Die Zeichnung ergibt: $i_0 = 39,70^\circ$. Ist der Polarisationswinkel i^* der Einfallswinkel für völlige Polarisation, so kann i_0 als der Einfallswinkel ohne Polarisation bezeichnet werden.

Die analytische Bestimmung von i_0 ist nicht empfehlenswert; sie erfordert zunächst die Einsetzung der Werte in $\beta_s = -\beta_p$ nach (15), (16), ferner die Einsetzung von $\sin \varphi_e$, $\cos \varphi_e$ mit Hilfe von (21), von q_e nach (20), von s_e nach (17) und führt für $N^2 \sin^2 i_0$ auf eine Gleichung 4. Grades mit recht komplizierten Koeffizienten.

C. Die Polarisationserscheinungen der Grenzlinien bei Totalreflexion an einer Kalkspatplatte parallel der optischen Achse.

a. Einfallsebene senkrecht zum Hauptschnitt.

Die Beobachtung zeigt bei der Nikoldrehung einen geradlinig polarisierten Anteil parallel der Einfallsebene für das Gebiet F' innerhalb von G_i und das Gebiet F'' zwischen G_i und G_a , für F''' außerhalb von G_a unpolarisiertes Licht (Fig. 41).

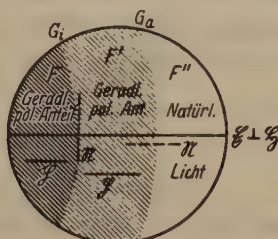


Fig. 41. Totalreflexion an Kalkspat parallel der optischen Achse.
 $E \perp \phi$. N = Polarisationsebene des auslöschenden Nikols.

G_i verschwindet für $N \perp E$ und G_a für $N \parallel E$; die recht schwach ausgeprägte Grenze G_a wird bei Vorschaltung des Nikols mit $N \perp E$ außerordentlich erhöht. Beim Auslöschten von G_i ist das Gesichtsfeld wieder fast dunkel, beim Auslöschten von G_a sinkt die Helligkeit von F''' nur auf 50 %.

Die Begründung dieser Erscheinungen folgt wieder aus den Intensitätskurven für das reflektierte Licht. Ist μ wieder der Winkel zwischen Einfallslot und optischer Achse, ϑ der Winkel zwischen E und ϕ , so ist: $\mu = 90^\circ$, $\vartheta = 90^\circ$; somit sind die Polarisationskonstanten:

$$a_{11} = a_{33} = 0^2, \quad a_{22} = e^2, \quad a_{12} = a_{13} = a_{22} = 0.$$

Die Kirchhoffsche Gleichung lautet:

$$[o^2 + (o^2 - h^2) \operatorname{tg}^2 \varphi] [e^2 + (e^2 - h^2) \operatorname{tg}^2 \varphi] = 0,$$

oder:
$$\sin \varphi_o = \frac{N}{\omega} \sin i, \quad \sin \varphi_e = \frac{N}{\varepsilon} \sin i. \quad (24)$$

Da: $s_o = 0$, ist nach (15), (16):

$$\beta_o = \beta_s = \frac{\operatorname{tg}(i - \varphi_o)}{\operatorname{tg}(i + \varphi_o)}, \quad \beta_e = \beta_p = \frac{\sin(i - \varphi_e)}{\sin(i + \varphi_e)}. \quad (25)$$

Für J_1, J_2 gelten wieder die Gleichungen (23); i^* folgt aus $\beta_s = 0$ oder:

$$\operatorname{tg} i^* = \frac{\omega}{N}, \quad (26)$$

so daß: $i^* = 43,43^\circ$. Für $i = 0$ ist: $\varphi_o = \varphi_e = 0$; β_s, β_p werden nach (25) unbestimmt; sie folgen hier aus:

$$\beta_p = \frac{1 - \eta}{1 + \eta}, \quad \text{wo: } \eta = \frac{N}{\varepsilon},$$

$$\beta_s = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \quad \text{wo: } \alpha = \frac{N}{\omega}.$$

Die vorgenannten Gleichungen liefern in Verbindung mit (13), (14) die Tabelle 12, Fig. 12 und Tabelle 13.

Tabelle 12.

Reflexion natürlichen Lichtes. Kalkspat parallel zur optischen Achse. Na-Licht. $\vartheta = 90^\circ$.

Einfallswinkel i	0°	10°	20°	30°	40°	$i^* = 43,43^\circ$	50°
Brechungswinkel φ_o	0°	$40,57^\circ$	$24,49^\circ$	$34,89^\circ$	$42,78^\circ$	$46,57^\circ$	$54,04^\circ$
Brechungswinkel φ_e	0°	$44,84^\circ$	$23,78^\circ$	$36,42^\circ$	$49,28^\circ$	$54,43^\circ$	$64,60^\circ$
Schwächungskoeffizient $\beta_e = \beta_p$ in %	— 8,243	— 8,502	— 9,528	— 14,66	— 16,43	— 18,73	— 27,52
Schwächungskoeffizient $\beta_o = \beta_s$ in %	— 2,752	— 2,643	— 2,373	— 1,763	— 0,615	0	+ 1,766
Reflektierte Amplitude R in % von E	6,426	6,296	6,944	8,336	11,41	13,24	19,64
Amplitude A des geradlinig polarisierten Anteils in % von R	89,36	90,75	93,98	97,75	99,85	100	99,60
R^2 in % von E^2	0,3753	0,3964	0,4824	0,6950	1,303	1,754	3,858
A^2 in % von R^2	79,84 \mathcal{E}	82,36	88,32	95,54	99,70	100	99,20

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Einfallswinkel i	55°	57°	$J_1=58,03^\circ$	63°	69°	70°	70,44°	$J_2=71,17^\circ$
Brechungswinkel φ_o	59,95°	62,40°	63,70°	70,30°	80,60°	83,20°	83,60°	90°
Brechungswinkel φ_e	75°	81,40°	90°	—	—	—	—	—
Schwächungskoeffizient $\beta_e = \beta_p$ in %	— 44,65	— 62,23	— 100	— 100	— 100	— 100	— 100	— 100
Schwächungskoeffizient $\beta_n = \beta_e$ in %	4,028	5,828	6,139	12,07	34,98	46,43	48,52	+ 100
Reflektierte Amplitude R in % von E	31,70	44,17	70,85	71,23	74,90	77,98	78,58	100
Amplitude A des geradlinig polarisierten Anteils in % von R	99,24	99,28	99,62	98,51	88,46	80,29	78,70	0
R^2 in % von E^2	10,05	19,54	50,20	50,73	56,10	60,80	61,75	100
A^2 in % von R^2	98,43	98,56	99,23	97,03	78,25	64,46	61,94	0

Tabelle 13.

Deutlichkeit von G_i und G_a . Kalkspat parallel zur optischen Achse, $\vartheta = 90^\circ$. Intensität in % von E^2 . Deutlichkeit von G_i ohne Nikol = 100 %.

Beobachtungsart		Innere Grenze G_i			Äußere Grenze G_a		
		Ohne Nikol	Mit Nikol		Ohne Nikol	Mit Nikol	
			$\mathcal{N} \parallel \mathcal{E}$	$\mathcal{N} \perp \mathcal{E}$		$\mathcal{N} \parallel \mathcal{E}$	$\mathcal{N} \perp \mathcal{E}$
Intensität vor der Grenze	unpolarisiert	0,28	0,44	0,44	23,50	41,75	41,75
	polarisiert $\parallel \mathcal{E}$	19,23	19,23	0	38,25	38,25	0
	im ganzen	19,54	19,37	0,44	61,75	50	41,75
Intensität hinter der Grenze	unpolarisiert	0,39	0,495	0,495	100	50	50
	polarisiert $\parallel \mathcal{E}$	49,84	49,84	0	—	—	—
	im ganzen	50,20	50,04	0,495	100	50	50
Intensitätsunterschied $\Delta \mathcal{I}$ für $1,03^\circ$ vor der Grenze		30,69	30,64	0,055	38,25	0	38,25
Mittlere Intensität $\bar{\mathcal{I}}$ für $1,03^\circ$ vor der Grenze		34,86	34,69	0,168	80,88	50	30,88
Deutlichkeitsfaktor D für die Grenze		0,8804 = 100%	0,8832 = 100,3%	0,3274 = 37,19%	0,4730 = 53,73%	0 = 0%	1,239 = 140,7%
Änderung der Deutlichkeit der Grenze in %		—	+ 0,3%	— 62,81%	—	— 53,73%	+ 86,97%

J_1 ist wieder wie i^* ein Einfallswinkel für extrenale Polarisation, die sich etwa auf 99 % des reflektierten Lichtes erstreckt. Zwischen i^* , J_1 schwankt die Intensität des polarisierten Anteiles jedoch nur sehr wenig im Gegensatz zu Fig. 10; die Auslöschbarkeit von G_a

erklärt sich wieder durch den steilen Abfall der A^2 -Kurve vor J_2 . Die Polarisationsrichtung p des geradlinig polarisierten Anteiles ist hier stets parallel \mathcal{E} , ein Einfallswinkel i_0 ohne Polarisation existiert in diesem Falle nicht. Die Deutlichkeit von G_a läßt sich nach Tabelle 13 durch Einschalten eines Nikols mit $\mathcal{N} \perp \mathcal{E}$ auf mehr als das $2\frac{1}{2}$ -fache steigern, das Verschwinden von G_a für $\mathcal{N} \parallel \mathcal{E}$ wird durch die Tabelle sehr schön erklärt.

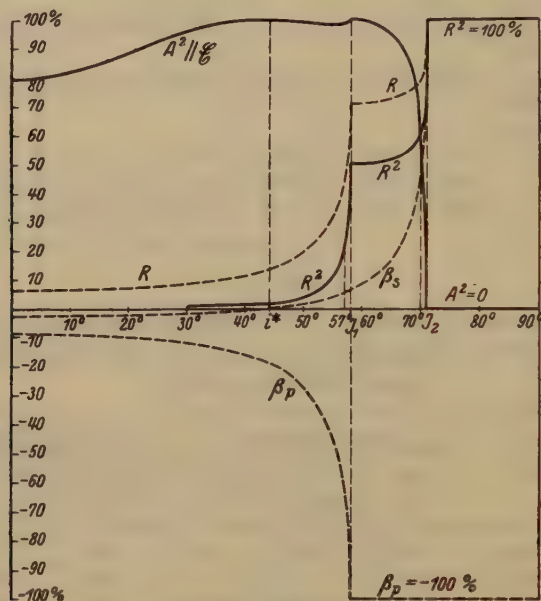


Fig. 42. Reflexion von Na-Licht an Kalkspat parallel zur optischen Achse, $\vartheta = 90^\circ$. R^2 springt für J_1 innerhalb von 1° um etwa 34%, für J_2 um etwa 38%. $i^* = 43,43^\circ$. Die Kurve für A^2 zeigt für J_1, J_2 Knicke und springt für J_2 innerhalb von 1° um etwa 62%.

Wenn G_i der Tabelle nach durch $\mathcal{N} \perp \mathcal{E}$ nur auf 37% der Deutlichkeit gebracht wird, so besagt das nichts gegen die Beobachtung des völligen Verschwindens. Der Intensitätsunterschied wird nämlich der Tabelle zufolge dabei auf mehr als den 300. Teil heruntergedrückt. Es war aber von vornherein wahrscheinlich, daß das Deutlichkeitsgesetz für so geringe Helligkeitsschwankungen seine strenge Gültigkeit verliert; diese Vermutung wird hier durch die Beobachtung bestätigt.

b) Einfallsebene = Hauptschnitt.

Es tritt nur eine Grenze auf; $G_i = G_a$. Bei der Nikoldrehung bleibt die Grenze in ihrer Deutlichkeit nahezu unverändert; die Kurve für A^2

wird also keinen sehr starken Abfall vor dem Grenzwinkel zeigen, ähnlich wie es bei Glas der Fall ist (Fig. 14a).

In der Tat ist nun¹⁾: $i^* = 54^\circ 2,5' = 54,04^\circ$; da: $J = 74,47^\circ$, so ist: $J - i^* = 17,13^\circ$. Für Luft war: $J - i^* = 5,09^\circ$, für Wasser $12,26^\circ$, für Glas $24,32^\circ$.

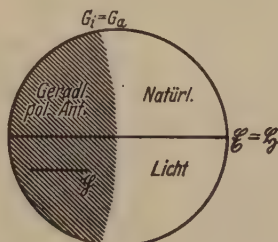


Fig. 14 a. Totalreflexion an Kalkspat parallel der optischen Achse, $E = E_0$.

D. Die Polarisationserscheinungen der Grenzlinien bei Totalreflexion an einer Quarzfläche senkrecht zur optischen Achse.

Die Beobachtung lehrt, daß G_i , G_a recht nahe zusammenliegen. G_i ist viel matter als beim Kalkspat, beim Auslöschen von G_i bleibt das Gesichtsfeld erheblich heller als beim Kalkspat. Die Richtungen p , N sind hier um 90° von den in Fig. 9 angedeuteten Werten beim Kalkspat verschieden; das folgt sofort aus dem verschiedenen Charakter der Doppelbrechung für beide Stoffe. Die Deutlichkeit von G_a steigt sehr erheblich bei Einschaltung eines Nikols mit $N \perp E$.

Zur Aufstellung der Intensitätskurven sollen die Rudbergschen Werte für die Brechungsindizes benutzt werden:

$$\omega = 1,54 \ 418; \ \varepsilon = 1,55 \ 328.$$

Die gleichen Formeln wie beim Kalkspat liefern: $i^* = 42,18^\circ$; $J_1 = 64,79^\circ$; $J_2 = 62,43^\circ$ und Tabelle 14, Fig. 13 und Tabelle 15.

Für G_i ist der unpolarisierte Anteil des reflektierten Lichtes in Prozenten etwa 10 bis 20 mal höher als beim Kalkspat, deshalb muß das Gesichtsfeld nach dem Auslöschen der Grenze noch verhältnismäßig hell sein. Die mittlere Intensität ist für G_i viel größer als beim Kalkspat, folglich muß G_i hier viel feiner sein. Interessant ist wieder der steile Verlauf der A^2 -Kurve vor J_2 ; die Deutlichkeit von G_a erhöht sich für $N \perp E$ etwa auf das $2\frac{1}{2}$ -fache, was für die Ablesung von J_2 wieder praktisch wichtig ist. Es existiert hier kein Einfallswinkel i_0 ohne Polarisation, es tritt nur eine Polarisation parallel E auf; für J_1 ist das Maximum für A^2 infolge der geringen Doppelbrechung nur verhältnismäßig schwach ausgeprägt. Wenn

1) Fr. Schwietring, P. 434.

Tabelle 14.
Reflexion natürlichen Lichtes. Quarz senkrecht zur optischen Achse. Na-Licht.

Einfallswinkel δ	0°	40°	20°	30°	40°	$\delta^* = 42,16^\circ$	50°	$J_1 = 61,79^\circ$	$J_2 = 62,43^\circ$
Brechungswinkel q_o	0°	44,37°	22,84°	34,57°	46,84°	49,63°	60,38°	90°	—
Brechungswinkel q_e	0°	44,36°	22,82°	34,50°	46,65°	49,39°	59,94°	83,83°	90°
Schwächungskoeffizient									
$\beta_o = \beta_p$ in %	— 6,323	— 6,559	— 7,387	— 8,322	— 11,93	— 12,97	— 19,22	— 100	— 100
Schwächungskoeffizient									
$\beta_e = \beta_s$ in %	— 6,323	— 6,413	— 5,385	— 3,944	— 0,9815	± 0	+ 5,916	53,79	100
Reflektierte Amplitude R in % von E	6,323	6,339	6,407	6,834	8,468	9,173	11,22	82,03	100
Amplitude A des geradlinig polarisierten Anteils in % von R	0	26,54	54,46	84,67	99,30	100	90,93	69,73	0
R^2 in % von E^2	0,3997	0,4049	0,4405	0,4670	0,7170	0,8445	2,022	67,28	100
A^2 in % von R^2	0	7,029	29,34	66,70	98,60	100	82,68	48,62	0

Tabelle 15.

Deutlichkeit von G_i und G_a . Quarz senkrecht zur optischen Achse. Intensität in % von E^2 . Deutlichkeit von G_i ohne Nikol = 100 %.

Beobachtungsart	Innere Grenze G_i			Äußere Grenze G_a		
	Ohne Nikol	Mit Nikol		Ohne Nikol	Mit Nikol	
		$\mathcal{R} \parallel \mathcal{E}$	$\mathcal{R} \perp \mathcal{E}$		$\mathcal{R} \parallel \mathcal{E}$	$\mathcal{R} \perp \mathcal{E}$
Intensität vor der Grenze	unpolarisiert	21,91	10,96	34,57	17,29	17,29
	polarisiert $\parallel \mathcal{E}$	41,24	41,24	32,71	32,71	0
	im ganzen	33,15	22,20	67,28	50,00	17,29
Intensität hinter der Grenze	unpolarisiert	34,57	17,29	100	50	50
	polarisiert $\parallel \mathcal{E}$	32,71	0	0	0	0
	im ganzen	67,28	17,29	100	50	50
Intensitätsunterschied $\Delta \mathcal{I}$ für $0,64^\circ$ vor der Grenze		34,13	27,80	32,72	0	32,71
Mittlere Intensität $\bar{\mathcal{I}}$ für $0,64^\circ$ vor der Grenze		50,22	36,10	83,64	50	33,65
Deutlichkeitsfaktor D für die Grenze		0,6797	0,7700	0,3912	0	0,9718
		= 100%	= 113,3%	= 57,56%	= 0%	= 143%
Änderung der Deutlichkeit der Grenze in %		—	+13,3%	—	-57,56%	+85,44%

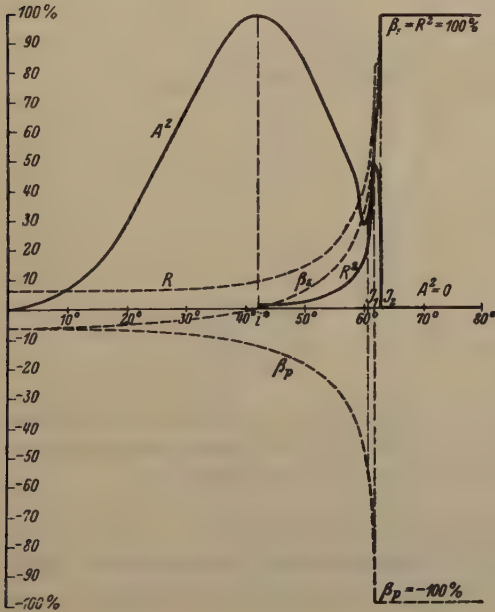


Fig. 13. Reflexion von Na-Licht an Quarz senkrecht zur optischen Achse. $i^* = 42,18^\circ$ Polarisationswinkel. A^2 springt für J_2 innerhalb von $0,64^\circ$ um etwa 49%.

die Rechnung für G_i bei $\mathcal{N} \perp \mathcal{E}$ noch einen Deutlichkeitsfaktor von 0,4479 liefert, während völliges Verschwinden beobachtet wird, so ist zu bedenken, daß G_a ohne Nikol mit etwa dem gleichen Deutlichkeitsfaktor eben gerade nur noch wahrnehmbar ist und das Herunterdrücken des Intensitätsunterschiedes und der mittleren Helligkeit auf etwa den fünften und vierten Teil die Sichtbarkeit noch weiter vermindern muß.

E. Die Polarisationserscheinungen der Grenzlinien bei Totalreflexion an einer Quarzfläche parallel zur optischen Achse, Einfallsebene senkrecht zum Hauptschnitt.

Die Beobachtung zeigt wieder zwei sehr feine Grenzen; die Erscheinungen sind ähnlich wie im vorigen Fall; p und \mathcal{N} sind senkrecht zu den Richtungen in Fig. 11 für Kalkspat. Die gleichen Formeln wie beim Kalkspat liefern die Tabelle 16, Fig. 14 und Tabelle 17.

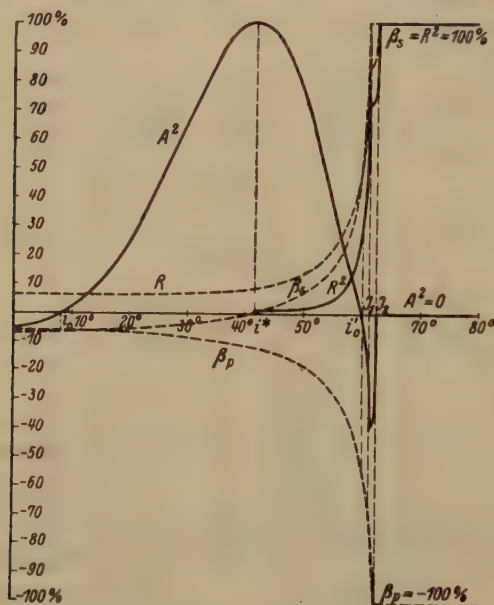


Fig. 14. Reflexion von Na-Licht an Quarz parallel zur optischen Achse, $\vartheta = 90^\circ$. $i^* = 44,39^\circ$ Polarisationswinkel, $i_0 = 7,8^\circ$ und $i'_0 = 59,7^\circ$ Winkel ohne Polarisation. A^2 springt für J_2 innerhalb von $0,64^\circ$ um etwa 40% .

Wieder tritt der steile Charakter der A^2 -Kurve vor J_2 hervor; die Deutlichkeit von G_a steigt für $\mathcal{N} \parallel \mathcal{E}$ wieder etwa auf das $2\frac{1}{2}$ -fache. Für G_i ist der polarisierte Anteil nur gering, er ist senkrecht \mathcal{E} polarisiert; es gibt

Tabelle 47.

Deutlichkeit von G_i und G_a . Quarz parallel zur optischen Achse, $\vartheta = 90^\circ$. Intensität in % von E^2 . Deutlichkeit von G_i ohne Nicol = 100 %.

Beobachtungsart	Innere Grenze G_i			Äußere Grenze G_a		
	Ohne Nicol	Mit Nicol $N \parallel \mathcal{E}$ $N \perp \mathcal{E}$		Ohne Nicol	Mit Nicol $N \parallel \mathcal{E}$ $N \perp \mathcal{E}$	
Intensität vor der Grenze						
unpolarisiert	34,50	45,75	15,75	44,00	22,00	22,00
polarisiert $\perp \mathcal{E}$	4,65	—	4,65	28,00	—	28,00
im ganzen	33,15	45,75	17,40	72,00	22,00	50,00
Intensität hinter der Grenze						
unpolarisiert	44,00	22,00	22,00	100	50	50
polarisiert $\perp \mathcal{E}$	28,00	—	28,00	—	—	—
im ganzen	72,00	22,00	50,00	100	50	50
Intensitätsunterschied $\Delta \mathfrak{I}$ für $0,64^\circ$ vor der Grenze	38,85	6,25	32,60	28,00	28,00	0
Mittlere Intensität \mathfrak{I} für $0,64^\circ$ vor der Grenze	52,58	48,88	33,70	86,00	36,00	50
Deutlichkeitsfaktor D für die Grenze	$0,7390 = 100\%$	$0,3311 = 44,80\%$	$0,9674 = 123,50\%$	$0,3256 = 44,07\%$	$0,7778 = 105,30\%$	$0 = 0\%$
Änderung der Deutlichkeit der Grenze in %	—	-55,20%	+25,50%	—	+64,23%	-44,07%

hier zwei Einfallswinkel ohne Polarisation $i_0 = 7,8^\circ$ und $i'_0 = 59,7^\circ$. Bei positivem Charakter der Doppelbrechung treten an Flächen parallel zur optischen Achse für $\mathcal{E} \perp \mathcal{S}$ zwei Einfallswinkel ohne Polarisation auf, bei negativem Charakter der Doppelbrechung tritt an Flächen senkrecht zur optischen Achse ein Einfallswinkel ohne Polarisation auf. Wenn die Rechnung für G_i bei $N \parallel \mathcal{E}$ noch einen Deutlichkeitsfaktor von 0,3311 und der Versuch völliges Verschwinden aufweist, so gilt dafür eine ähnliche Erklärung wie im vorigen Beispiele. — Tabelle 48 gibt eine kurze Übersicht über die Deutlichkeit der Grenzen für alle vier betrachteten Fälle.

5. Der Polarisationszustand des völlig totalreflektierten Lichtes bei beliebiger Lage von Einfallsebene und Grenzebene.

A. Beobachtungen.

P. Kaemmerer¹⁾ hat den Polarisationszustand des außerhalb von G_a reflektierten Lichtes zum ersten Male untersucht und zwar mit Hilfe der Voigtschen Theorie²⁾ des natürlichen Lichtes; er hat herausgefunden,

1) P. Kaemmerer, a. a. O. 299. 2) W. Voigt, a. a. O. 545—553, 622—623, 629.

Tabelle 18.

Deutlichkeit von G_i und G_a . Intensität in % von E^2 . Deutlichkeit von G_i ohne Nikol = 100%.

Beobachtungsart	Innere Grenze G_i			Äußere Grenze G_a		
	Ohne Nikol	Mit Nikol		Ohne Nikol	Mit Nikol	
		$N \parallel \mathfrak{E}$	$N \perp \mathfrak{E}$		$N \parallel \mathfrak{E}$	$N \perp \mathfrak{E}$
Kalkspat senkrecht zur opti- schen Achse	$\angle \mathfrak{S}$ für $4,03^\circ$ vor G	35,42	0,070	35,05	36,45	0
	\mathfrak{S} für $4,03^\circ$ vor G	33,40	0,620	32,49	84,93	50
	$\frac{D}{\text{Änderung von } D \text{ in } \%}$	1,061 = 100 %	0,4429 = 10,64 % — 89,36 %	1,079 = 101,7 % + 1,7 %	4,432 = 44,58 % + 65,12 %	0 = 0 % — 44,58 %
Kalkspat parallel zur optischen Achse, $\varphi = 90^\circ$	$\angle \mathfrak{S}$ für $4,03^\circ$ vor G	30,69	30,64	0,055	38,25	38,25
	\mathfrak{S} für $4,03^\circ$ vor G	34,86	34,69	0,468	80,88	30,88
	$\frac{D}{\text{Änderung von } D \text{ in } \%}$	0,8804 = 100 %	0,8832 = 100,3 % + 0,3 %	0,3274 = 37,19 % — 62,84 %	0 = 0 % — 53,73 %	4,239 = 440,7 % + 86,97 %
Quarz senk- recht zur optischen Achse	$\angle \mathfrak{S}$ für $0,64^\circ$ vor G	34,43	27,80	6,33	32,72	32,74
	\mathfrak{S} für $0,64^\circ$ vor G	50,22	36,40	44,43	83,64	33,65
	$\frac{D}{\text{Änderung von } D \text{ in } \%}$	0,6797 = 100 %	0,7700 = 113,3 % + 13,3 %	0,4479 = 65,90 % — 34,10 %	0 = 0 % — 57,56 %	0,9748 = 443 % + 85,44 %
Quarz parallel zur optischen Achse, $\varphi = 90^\circ$	$\angle \mathfrak{S}$ für $0,64^\circ$ vor G	38,85	6,25	32,60	28,00	0
	\mathfrak{S} für $0,64^\circ$ vor G	52,58	48,83	33,70	86,00	50
	$\frac{D}{\text{Änderung von } D \text{ in } \%}$	0,7390 = 100 %	0,3314 = 44,80 % — 55,20 %	0,9674 = 425,50 % + 25,50 %	0,7778 = 105,30 % + 61,23 %	0 = 0 % — 44,07 %

daß das reflektierte Licht außerhalb von G_a im allgemeinen eine elliptisch polarisierte Beimengung besitzt. F. Pockels¹⁾ war der Ansicht, daß das außerhalb von G_a reflektierte Licht stets völlig unpolarisiert sein müsse; er ging von der Voraussetzung aus, daß nur eine Amplitudenschwächung, die außerhalb von G_a nicht mehr vorliegt, polarisierend wirken könne. Die bei der Totalreflexion auftretenden Phasenänderungen bewirken allerdings keine Polarisation, wohl aber würde die bei der Totalreflexion eintretende Änderung in der relativen Lage der uniaxialen Polarisationsellipsen²⁾ einen polarisierenden Einfluß ausüben können. — Die experimentelle Untersuchung an einer Kalkspatplatte parallel zur optischen Achse im Bereich von $\vartheta = 40^\circ$ bis $\vartheta = 80^\circ$ zeigt nun kein merkliches Schwanken der Lichtintensität beim Drehen eines Nikols vor dem Felde F'' . Folglich kann der elliptisch polarisierte Anteil des außerhalb von G_a reflektierten Lichtes nicht sehr erheblich sein; zur Erklärung der Auslöschung von G_a ist ein solcher elliptisch polarisierter Anteil jedenfalls nicht erforderlich, wie die betrachteten speziellen Fälle deutlich lehren.

B. Analytische Untersuchung.

Zu der rechnerischen Behandlung von Kaemmerer soll noch eine Bemerkung gemacht werden. Natürliches Licht ist durch zwei Erfahrungstatsachen ausgezeichnet: einmal zeigt es bei der Betrachtung mit einem Nikol zylindrische Symmetrie; ferner bleibt diese zylindrische Symmetrie auch dann erhalten, wenn nach der Zerlegung in zwei Komponenten mit dem Babinetischen Kompensator die eine gegen die andere eine Phasenverzögerung erhält. Deshalb stellt man sich vor, daß beim natürlichen Licht sehr rasch hintereinander alle möglichen Schwingungsformen durchlaufen werden. Sind p und s zwei Komponenten parallel und senkrecht zur Einfallsebene, so wird das einfallende natürliche Licht analytisch dargestellt durch den Ansatz:

$$\left. \begin{aligned} p &= F \sin(\nu t - f) \\ s &= G \sin(\nu t - g) \end{aligned} \right\} \text{ oder: } \left. \begin{aligned} p &= F' \sin \nu t + F'' \cos \nu t \\ s &= G' \sin \nu t + G'' \cos \nu t \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

wo F, G die Amplituden, νt den Phasenwinkel und f, g die Phasenverzögerungen bedeuten. Dabei wird vorausgesetzt, daß F, G, f, g sich zeitlich sehr schnell ändern; diese Änderungen sind wegen der beiden angeführten Erfahrungstatsachen im ganzen 6 oder 7 Bedingungen unterworfen. Wenn S einen Mittelwert bezeichnet und $f - g = d$ gesetzt wird, so muß sein:

1) F. Pockels, a. a. O. 416—417, 240—244.

2) Fr. Schwietring, D. 363. T. 500—504.

$$S F^2 = S G^2 \text{ oder: } S(F'^2 + F''^2) - S(G'^2 + G''^2) = 0, \quad (28a)$$

d. h. hinsichtlich der Lichtenergie ist keine Richtung bevorzugt;

$$S F G \cos d = 0 \text{ oder: } S(F' G' + F'' G'') = 0, \quad (28b)$$

d. h. hinsichtlich der Lage der Hauptachsen der Polarisationsellipsen ist keine Richtung bevorzugt;

$$S F G \sin d = 0 \text{ oder: } S(F' G'' - F'' G') = 0, \quad (28c)$$

d. h. es ist auch kein Rotationssinn bei den Polarisationsellipsen bevorzugt;

$$\left. \begin{array}{l} S F = 0, \quad S G \cos d = 0, \quad S G \sin d = 0 \\ \text{oder: } S F' = S G' = S F'' = S G'' = 0, \end{array} \right\} \quad (28d)$$

d. h. in den Amplitudenwerten der Komponenten und in den Phasenverzögerungen ist keine Richtung bevorzugt. Die physikalische Bedeutung von (28) ist bei Voigt und Kaemmerer nicht angegeben; sie ist hier der Anschaulichkeit halber hinzugefügt.

Das außerhalb des äußeren Grenzwinkels J_2 totalreflektierte Licht kann ähnlich wie das einfallende natürliche Licht dargestellt werden durch die Komponenten:

$$\left. \begin{array}{l} p_r = F_r \sin(\nu t - f_r) \\ s_r = G_r \sin(\nu t - g_r) \end{array} \right\} \text{ oder: } \left. \begin{array}{l} p_r = F'_r \sin \nu t + F''_r \cos \nu t \\ s_r = G'_r \sin \nu t + G''_r \cos \nu t. \end{array} \right\} \quad (29)$$

Die Größen F'_r , F''_r , G'_r , G''_r folgen aus den Werten F' , F'' , G' , G'' mit Hilfe der von Kaemmerer berechneten komplexen Schwächungskoeffizienten r_p , r'_p , r_s , r'_s durch:

$$\left. \begin{array}{l} F'_r = |F' r_p + G' r'_p| \\ G'_r = |F' r'_s + G' r_s| \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} F''_r = |F'' r_p + G'' r'_p| \\ G''_r = |F'' r'_s + G'' r_s|. \end{array} \right\} \quad (30)$$

Der Polarisationszustand des reflektierten Lichtes folgt aus den drei Ausdrücken:

$$\left. \begin{array}{l} A = S(F_r'^2 + F_r''^2) - S(G_r'^2 + G_r''^2) \\ B = S(F_r' G_r' + F_r'' G_r'') \\ I = S(F_r' G_r' - F_r'' G_r''), \end{array} \right\} \quad (31)$$

die für natürliches Licht nach (28a), (28b), (28c) sämtlich verschwinden. Sind A , B , I sämtlich von 0 verschieden, so ist das reflektierte Licht ein Gemisch von natürlichem und elliptisch polarisiertem; ist $I = 0$, aber A und $B \geq 0$, so ist kein Rotationssinn ausgeprägt und es liegt ein geradlinig polarisierter Anteil vor; ist $I = B = 0$, aber $A \geq 0$, so fehlt der Rotationssinn und die Einfallsebene ist noch Symmetrieebene,

d. h. der Anteil ist parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisiert; ist $A = B = I = 0$, so liegt nur natürliches Licht vor ohne irgendeinen polarisierten Anteil.

Kaemmerer berechnet nun mit Hilfe der Grenzbedingungen für die uniradialen Polarisationsellipsen die oben genannten Schwächungskoeffizienten r_p , r'_p , r_s , r'_s ; er beweist, daß diese Größen hier komplexe Werte annehmen, weil der Polarisationsvektor für erlöschende Wellen im Kristall keine gerade Linie, sondern eine Ellipse beschreibt. Bezeichnen E_p , E_s die Amplitudenkomponenten für eine einfallende geradlinig polarisierte Welle, so wird die reflektierte Welle also im allgemeinen elliptisch polarisiert sein; sind \mathfrak{R}_p , \mathfrak{R}_s ihre komplexen Amplituden parallel und senkrecht zur Einfallsebene, so ist:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{R}_p &= E_p \cdot r_p + E_s \cdot r'_p \\ \mathfrak{R}_s &= E_s \cdot r_s + E_p \cdot r'_s. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Aus dem komplexen Charakter der vier Schwächungskoeffizienten schließt Kaemmerer, daß A , B , I nicht verschwinden können, ohne indessen die Ausdrücke für A , B , I selbst zu bilden, die in der Tat wegen der unübersichtlichen Form der Schwächungskoeffizienten zunächst ganz außerordentlich kompliziert werden müssen.

Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, daß für A dennoch ein verhältnismäßig einfacher Ausdruck angegeben werden kann. Da nämlich bei der Totalreflexion keine Energieschwächung stattfindet, so muß sein:

$$|\mathfrak{R}_p|^2 + |\mathfrak{R}_s|^2 = E_p^2 + E_s^2. \quad (33)$$

Die vier komplexen Schwächungskoeffizienten mögen bei der Zerlegung in Realteil und Imaginärteil bezeichnet werden durch:

$$\left. \begin{aligned} r_p &= r_p + i q_p & r'_p &= r'_p + i q'_p \\ r_s &= r_s + i q_s & r'_s &= r'_s + i q'_s. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Dann ist:

$$\left. \begin{aligned} |\mathfrak{R}_p|^2 &= (E_p r_p + E_s r'_p)^2 + (E_p q_p + E_s q'_p)^2 \\ |\mathfrak{R}_s|^2 &= (E_s r_s + E_p r'_s)^2 + (E_s q_s + E_p q'_s)^2, \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

so daß (33) mit Hilfe von (35) übergeht in:

$$\begin{aligned} &E_p^2(r_p^2 + q_p^2 + r_s'^2 + q_s'^2) + E_s^2(r_s^2 + q_s^2 + r_p'^2 + q_p'^2) \\ &+ 2E_p E_s(r_p r'_p + r_s r'_s + q_p q'_p + q_s q'_s) = E_p^2 + E_s^2. \end{aligned} \quad (36)$$

Diese Gleichung muß identisch erfüllt sein für alle Werte E_p , E_s für das ganze Gebiet außerhalb G_a ; daraus ergeben sich für die Schwächungskoeffizienten die drei Bedingungen:

$$r_p^2 + q_p^2 + r_s'^2 + q_s'^2 = 1 \quad (37a)$$

$$r_s^2 + q_s^2 + r_p'^2 + q_p'^2 = 1 \quad (37b)$$

$$r_p r'_p + r_s r'_s + q_p q'_p + q_s q'_s = 0. \quad (37c)$$

Unter Benutzung dieser Gleichungen sowie von (30), (34), (20b) folgt aus (31):

$$\begin{aligned} A &= S \{ (F'^2 + F''^2) (r_p^2 + \varrho_p^2) + (G'^2 + G''^2) (r'_p + \varrho'_p)^2 \\ &\quad + 2(F' G' + F'' G'') (r_p r'_p + \varrho_p \varrho'_p) \} - S \{ (F'^2 + F''^2) (r'_s{}^2 + \varrho'_s{}^2) \\ &\quad + (G'^2 + G''^2) (r_s^2 + \varrho_s^2) + 2(F' G' + F'' G'') (r_s r'_s + \varrho_s \varrho'_s) \} \\ &= (2r_p^2 + 2\varrho_p^2 - 1) S(F'^2 + F''^2) - (2r_s^2 + 2\varrho_s^2 - 1) S(G'^2 + G''^2) \\ &\quad + 4(r_p r'_p + \varrho_p \varrho'_p) S(F' G' + F'' G'') \\ &= (2r_p^2 + 2\varrho_p^2 - 2r_s^2 - 2\varrho_s^2) S(F'^2 + F''^2) \end{aligned}$$

oder

$$A = 2 \{ |r_p|^2 - |r_s|^2 \} S(F'^2 + F''^2). \quad (38)$$

Die Werte $|r_p|$, $|r_s|$ werden aber im allgemeinen nicht gleich sein; nur wenn die Einfallsebene eine optische Symmetrieebene¹⁾ ist, wird $|r_p| = |r_s| = 1$. Ebenso wird $S(F'^2 + F''^2)$ sicher nicht 0 sein. Damit ist bewiesen, daß A in der Tat im allgemeinen von 0 verschieden ist. — Es ist jedoch wohl möglich, daß der Unterschied zwischen $|r_p|$, $|r_s|$ nur sehr gering ist. Es würde physikalisch und mineralogisch interessant sein, für einen speziellen Fall die Lage, Gestalt und Intensität der Polarisationsellipse zu berechnen, ähnlich wie es oben für den Polarisationsvektor bei der partiellen Reflexion durchgeführt ist. Wegen der außerordentlich komplizierten Form der von Kaemmerer berechneten Größen r_p , r_s , r'_p , r'_s erscheint jedoch eine solche Untersuchung kaum möglich. — Für B , I lassen sich so einfache Ausdrücke wie (38) nicht bilden, sie sind aber auch von 0 verschieden. Es ergibt sich somit: Fällt natürliches Licht auf einen Kristall und ist die Einfallsebene keine optische Symmetrieebene, so besitzt das außerhalb von G_a reflektierte Licht der Rechnung nach einen elliptisch polarisierten Anteil. Dieser Anteil kann indessen der Beobachtung nach nur unerheblich sein, das Verschwinden der äußeren Grenze G_a beim Drehen eines Nikols wird durch ihn kaum verursacht.

6. Der Polarisationszustand der Grenzlinien bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion für beliebige Lage von Einfallsebene und Grenzebene.

A. Allgemeine Untersuchung:

a) für streifenden Einfall.

Für streifenden Einfall ist der Polarisationszustand der Grenzlinien bei beliebiger Lage von Einfallsebene und Grenzebene von P. Kaemmerer

4) Vgl. Fr. Schwietering, T. 506—507.

für G_i und von mir für G_a bestimmt worden¹⁾. Für große Öffnung des einfallenden Lichtbündels ist das gebrochene Licht vor G_i elliptisch, unmittelbar hinter G_i geradlinig und vor G_a wieder elliptisch polarisiert. Für den in der Praxis vorliegenden Fall eines einfallenden Lichtbündels von kleiner Öffnung ist G_i geradlinig polarisiert und zwar hat G_i das Polarisationsazimut P_1^s , das ein im Kristall streifend einfallender schnellerer Strahl S_1 nach der Brechung besitzt. Dieses Azimut unterscheidet sich nach einem sehr bemerkenswerten Gesetze von A. Potier²⁾ um 90° von demjenigen uniradialen Polarisationsazimut e_2 , für das bei umgekehrtem Strahlengang eine im Außenmedium einfallende Welle im Kristall nur die zu S_1 gehörige Hilfswelle W_2 erzeugt.

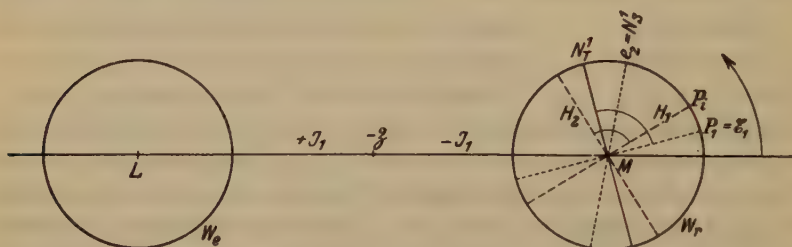


Fig. 45. Polarisationssazimut P_i und Nikolazimute bei beliebiger Lage von Einfallsebene und Grenzebene dargestellt auf einer Kugel vom Radius 1 mit dem Mittelpunkt O .

— JO Einfallslot, LO und MO einfallende und reflektierte Wellennormale.

J_1 innerer Grenzwinkel, W_e und W_r einfallende und reflektierte Wellenebene.

H_1 und H_2 Haupttrichtungen. E_1, e_2 uniradiale Polarisationsazimute für den Einfall in der Richtung MO . $(e_2 - E_1) + (N_1^1 - N_2^1) = 90^\circ$.

Der Pfeil zeigt die Richtung der Azimute in W_r .

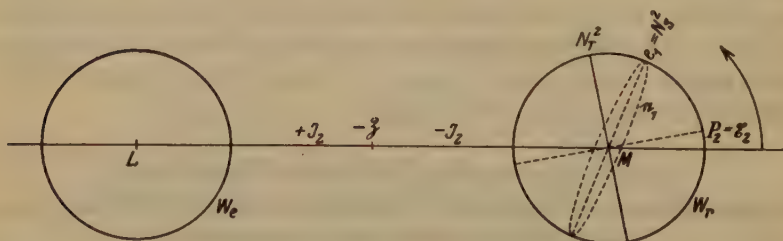


Fig. 45a. J_2 äußerer Grenzwinkel. Nikolazimute bei beliebiger Lage von Einfallsebene und Grenzebene dargestellt auf einer Kugel vom Radius 1. e_1 Azimut der großen Hauptachse der uniradialen Polarisationsellipse e_1 , E_2 uniradiales Polarisationsazimut für den Einfall in der Richtung MO . $(e_1 - E_2) + (N_1^2 - N_2^2) = 90^\circ$.

1) P. Kaemmerer, a. a. O. 268. — Fr. Schwietering D. 354—355.

2) Vgl. Fr. Schwietering, D. 329, 352.

G_i ist bei kleiner Öffnung des einfallenden Lichtbündels durch einen Nikol stets völlig auszulöschen und zwar ist das Gesichtsfeld dann vollständig dunkel; das zugehörige Nikolazimut N_s^i ist gegeben durch (Fig. 45):

$$N_s^i = P_s^i + 90^\circ = e_2. \quad (39)$$

G_a ist im allgemeinen wegen der elliptischen Polarisierung nicht vollständig, sondern nur nahezu auszulöschen. Ist P_s^a das Azimut der großen Hauptachse der Polarisationsellipse \mathfrak{P}_s^a , die ein im Kristall streifend einfallender langsamerer Strahl S_2 nach der Brechung besitzt; ist ferner N_s^a das für minimale Deutlichkeit charakteristische Nikolazimut; ist endlich e_1 das Azimut für die große Hauptachse der uniradiellen Polarisationsellipse e_1 , für die bei umgekehrtem Strahlengang nur die zu S_2 gehörige Hilfswelle W_1 auftritt, so gilt die Gleichung (Fig. 45a):

$$N_s^a = P_s^a + 90^\circ = e_1. \quad (40)$$

Durch das im Beobachtungfernrohr befindliche totalreflektierende Prisma werden (39), (40) nicht verändert; jedenfalls nicht für den in der Praxis vorliegenden Fall eines einfallenden Lichtbündels von kleiner Öffnung. Denn das vor G_i reflektierte geradlinig polarisierte Licht wird durch das Prisma zwar eine Elliptizität erhalten; P_s^i wird damit zum Azimut der großen Hauptachse einer Ellipse; N_s^i wird aber nicht verändert. Das Gesichtsfeld wird beim Einstellen auf minimale Deutlichkeit von G_i jedoch vor G_i nicht mehr völlig verdunkelt werden das ist der einzige Einfluß des Prismas bei der Einstellung von N_s^i . Für G_a gilt das Entsprechende; \mathfrak{P}_s^a wird in der Elliptizität durch das Prisma verändert, dagegen nicht das Azimut P_s^a der großen Hauptachse.

b) Allgemeine Untersuchung für Totalreflexion.

Füreinfallendes geradlinig polarisiertes Licht von beliebigem Polarisationsazimut und für einfallendes natürliches Licht sind die für minimale Deutlichkeit charakteristischen Nikolazimute N_T^i , N_T^a bereits früher¹⁾ von mir berechnet. Sie sind um 90° verschieden von den uniradiellen Polarisationsazimuten P_1 , P_2 in der reflektierten Wellenebene, die dem streifend gebrochenen Strahl entsprechen²⁾ (Fig. 45, 45a):

$$N_T^i = P_1 + 90^\circ, \quad N_T^a = P_2 + 90^\circ. \quad (44)$$

Denn nur die nach der ersten oder zweiten uniradiellen Polarisationsrichtung genommene Komponente des einfallenden Polarisationsvektors ruft den Intensitätssprung für G_i , G_a hervor, wie schon Fr. Koláček³⁾ richtig erkannt hat. Einfallendes geradlinig polarisiertes Licht kommt

1) Fr. Schwietering, D. 356—368. 2) Fr. Schwietering, D. 356.

3) Fr. Koláček, a. a. O. 435, zweiter Absatz.

praktisch kaum in Betracht. — Während nun bei streifendem Einfall die Nikolazimute N_S^1 , N_S^2 von dem Polarisationsazimut P_S und dem Azimut P_S^1 für die große Hauptachse der Polarisationsellipse \mathfrak{P}_S stets um 90° verschieden sind, gilt das Entsprechende für die Totalreflexion nicht. Das Polarisationsazimut P_i für G_i ist bisher rechnerisch durch Kaemmerer nach einer Formel von W. Voigt¹⁾ ermittelt worden. Es sei indessen darauf hingewiesen, daß P_i das Azimut derjenigen Cornuschen »Hauptrichtung« H_1 ist, für welche der Schwächungskoeffizient β den größeren Wert besitzt. Das ist geometrisch leicht einzusehen. P_i ist im allgemeinen von P_1 offenbar verschieden, N_T^1 ist somit nicht das um 90° vermehrte P_i . Für G_a ist überhaupt kein Polarisationsazimut vorhanden, wenn auf Grund der Beobachtungen angenommen wird, daß eine Polarisation außerhalb von G_a praktisch nicht in Frage kommt; dennoch existiert ein Nikolazimut N_T^1 . — Die Intensitätskurven werden im allgemeinen stets ähnlich verlaufen wie in den früher betrachteten speziellen Fällen, G_i zeigt maximale Polarisation und G_a ist praktisch kaum polarisiert. War die Polarisation früher parallel oder senkrecht \mathfrak{E} , so ist sie jetzt parallel der »Hauptrichtung« H_1 .

α) Ist \mathfrak{E} eine optische Symmetrieebene des Kristalls, so ist

$$N_S^1 = N_T^1, N_S^2 = N_T^2, P_S = P_i.$$

β) Ist die Grenzebene eines optisch einachsigen Kristalls parallel der optischen Achse, so liegt der bemerkenswerte Fall²⁾ vor, daß $P_1 = P_i$, weil die erste uniradiale Polarisationsrichtung durch die Reflexion nicht gedreht³⁾ wird. Sind X, Y, Z die Richtungen der drei optischen Symmetriachsen entsprechend den drei Hauptlichtgeschwindigkeiten $a > b > c$, so wird für optisch zweiachsige Kristalle $P_1 = P_i$ sein, wenn die Grenzebene einer der beiden optischen Symmetrieebenen XY, ZY parallel ist. N_S^1 und N_T^1 sind jedoch in diesen Fällen nicht mehr gleich. —

Wird natürliches Licht im Außenmedium unter einem beliebigen Einfallswinkel i am Kristall partiell reflektiert, so sei ϱ_i das Polarisationsazimut des geradlinig polarisierten Anteils nach der Reflexion; ϱ_1 sei das uniradiale Polarisationsazimut in der reflektierten Wellenebene, das der schnelleren Welle im Kristall entspricht. Dann sind ϱ_1, ϱ_i im allgemeinen von einander verschieden; an der inneren Grenze G_i wird dieser Unterschied zwischen ϱ_1, ϱ_i , d. h. der ersten uniradialen Polarisationsrichtung und der ersten Cornuschen Hauptrichtung jedoch ein Minimum sein, weil eben die Schwächungskoeffizienten für

1) W. Voigt, a. a. O. 623, Formel 78'. Vgl. Fr. Schwietering, D. 343, Gleichung (9).

2) P. Kaemmerer, a. a. O. 343. 3) Fr. Schwietering, D. 362—363.

die beiden uniradiellen Richtungen sich dort besonders stark unterscheiden und dadurch die Polarisationsrichtung des geradlinig polarisierten Anteils nach der ersten uniradiellen Richtung hin gedreht werden muß. Auch hierin entspricht der innere Grenzwinkel J_1 dem Polarisationswinkel i^* . Diese Tatsache soll an einem Beispiel näher veranschaulicht werden. — Durch das im Beobachtungsfernrohr befindliche totalreflektierende Prisma werden N_T^1 , N_T^2 nicht verändert, weil P_1 , P_2 durch das Prisma keine Änderung erfahren.

B. Beispiele.

a) Hauptazimut und uniradiales Polarisationsazimut in der reflektierten Wellenebene für Kalkspat parallel zur optischen Achse, Winkel ϑ zwischen Einfallsebene und Hauptschnitt $= 45^\circ$.

Die Polarisationskonstanten sind:

$$a_{11} = a_{22} = \frac{1}{2}(\nu^2 + \epsilon^2), \quad a_{12} = \frac{1}{2}(\nu^2 - \epsilon^2), \quad a_{33} = \nu^2, \quad a_{13} = a_{23} = 0.$$

Aus der Kirchhoffschen Gleichung vierten Grades folgt für die Normalenwinkel:

$$\sin \varphi_0 = \frac{N}{\omega} \cdot \sin i, \quad \operatorname{tg} \varphi_e = \sqrt{\frac{N^2 \cdot \epsilon^2 \cdot \sin^2 i}{1 - \frac{N^2}{2} \cdot \sin^2 i (\nu^2 + \epsilon^2)}}$$

und aus der allgemeinen Gleichung für das Polarisationsazimut¹⁾:

$$\cotg \alpha_0 = -\cos \varphi_0, \quad \cotg \alpha_e = \frac{(\epsilon^2 - \nu^2) \cos \varphi_e}{2q_e^2 - (\epsilon^2 + \nu^2)}.$$

Sind l , m , n , p die durch (2), (2a) definierten Größen, so sei:

$$p^* = \frac{p}{N^2 \cdot \sin^2 i},$$

$$E_{p0} = \frac{l_0 \sin i + n_0 \cos i}{2 \sin i \cos i}, \quad E_{s0} = \frac{m_0 \cotg i + p_0^* \cdot N^2}{2 \cotg i},$$

$$R_{p0} = \frac{n_0 \cos i - l_0 \sin i}{2 \sin i \cos i}, \quad R_{s0} = \frac{m_0 \cotg i - p_0^* \cdot N^2}{2 \cotg i}.$$

Sind E_{pe} , E_{se} , R_{pe} , R_{se} analoge Ausdrücke und ist weiter:

$$\varrho_s = \frac{R_{se} E_{p0} - R_{s0} E_{pe}}{\mathfrak{N}r}, \quad \varrho'_s = \frac{R_{s0} E_{se} - R_{se} E_{s0}}{\mathfrak{N}r},$$

$$\varrho_p = \frac{R_{pe} E_{p0} - R_{p0} E_{pe}}{\mathfrak{N}r}, \quad \varrho'_p = \frac{R_{p0} E_{se} - R_{pe} E_{s0}}{\mathfrak{N}r},$$

wo $\mathfrak{N}r = E_{se} E_{p0} - E_{pe} E_{s0}$,
so gilt²⁾

$$\pm \operatorname{tg} 2 \varrho_i = \frac{2(\varrho'_s \varrho_p + \varrho_s \varrho'_p)}{(\varrho_p^2 - \varrho_s'^2) + (\varrho_p'^2 - \varrho_s^2)}. \quad (42)$$

1) Vgl. Fr. Schwietering, D. 340.

2) Vgl. Fr. Schwietering, D. 343.

Das doppelte Voreichen der linken Seite besagt, daß ϱ_i dem Vorzeichen des Zählers der rechten Seite entsprechend in positiver oder negativer Richtung zu rechnen ist. Wird $\operatorname{tg} 2\varrho_i = 0$, so ist $\varrho_i = 0^\circ$, wenn der Nenner der rechten Seite positiv ist; dagegen ist $\varrho_i = 90^\circ$, wenn dieser Nenner negativ ist. Die Berechnung von ϱ_i nach (42) ist recht langwierig, besonders wenn der Einfallswinkel i nicht der innere Grenzwinkel J_1 ist. Bislang ist die funktionelle Abhängigkeit des »Hauptazimuts« von i wohl noch in keinem speziellen Falle praktisch unter-

Tabelle 49.

„Hauptazimut“ ϱ_i und die zur Berechnung erforderlichen Größen als Funktion des Einfallswinkels i . Kalkspat parallel zur optischen Achse, $\vartheta = 45^\circ$. ϱ_e als Funktion von i .

i	0°	10°	20°	30°	40°	50°	62°	$J_1 = 63^\circ$
φ_0	0°	$10,57^\circ$	$21,19^\circ$	$31,89^\circ$	$42,78^\circ$	$54,04^\circ$	$68,87^\circ$	$70,70^\circ$
φ_e	0°	$11,79^\circ$	$23,58^\circ$	$35,43^\circ$	$47,51^\circ$	$60,84^\circ$	$81,67^\circ$	90°
q_e	0,6728	0,6714	0,6674	0,6616	0,6547	0,6473	0,6396	0,638
α_0	-45°	$-45,49^\circ$	$-47,01^\circ$	$-49,67^\circ$	$-53,72^\circ$	$-59,58^\circ$	$-70,17^\circ$	$-71,7^\circ$
α_e	$45,06^\circ$	$44,43^\circ$	$42,44^\circ$	$39,23^\circ$	$34,16^\circ$	$26,33^\circ$	$8,82^\circ$	0°
l_0	-0,7072	-0,6893	-0,6357	-0,5495	-0,4342	-0,2973	-0,1223	-0,10
m_0	0,7072	0,7130	0,7315	0,7622	0,8062	0,8624	0,9406	0,949
n_0	0	-0,1286	-0,2465	-0,3420	-0,4019	-0,4099	-0,3164	-0,23
p_0^*	∞	1,3890	0,6861	0,4453	0,3166	0,2276	0,1322	0,120
l_e	0,7063	0,6990	0,6764	0,6311	0,5589	0,4435	0,1432	0
n_e	0,7078	0,7001	0,6748	0,6324	0,5615	0,4436	0,1533	0
m_e	0	0,1459	0,2952	0,4491	0,6101	0,7788	0,9780	1
p_e^*	∞	1,5240	0,7132	0,4223	0,2598	0,1490	0,0536	0,04
E_{p0}	-0,7273	-0,7203	-0,6985	-0,6592	-0,5960	-0,4989	-0,3095	-0,23
E_{s0}	+0,7270	0,7327	0,7493	0,7760	0,8142	0,8474	0,8520	0,84
R_{p0}	-0,02008	-0,02046	-0,02194	-0,02460	-0,02924	-0,03625	-0,04898	-0,05
R_{s0}	-0,02022	-0,01957	-0,01766	-0,01385	-0,004826	+0,0149	+0,0886	+0,10
E_{pe}	0,7696	0,7750	0,7944	0,8136	0,8394	0,8533	0,7065	0,53
E_{se}	0,7710	0,7628	0,7360	0,6906	0,6454	0,4946	0,2314	0,10
R_{pe}	0,0633	0,0652	0,07157	0,08464	0,1098	0,1633	0,4014	0,53
R_{se}	-0,0632	-0,0625	-0,06115	-0,05831	-0,05394	-0,05077	-0,07814	-0,10
ϱ_e	-0,05493	-0,05389	-0,05123	-0,04574	-0,03452	-0,01301	+0,0570	0,04
ϱ'_e	-0,0271	-0,02763	-0,02965	-0,03285	-0,03890	-0,05194	-0,1293	-0,25
ϱ'_p	0,02729	0,02735	0,02948	0,03293	0,03900	0,05211	0,1330	0,25
ϱ_p	0,05491	0,05676	0,06306	0,07607	0,1022	0,1611	0,5243	0,93
ϱ_i	-45°	$-43,47^\circ$	$-39,39^\circ$	$-32,61^\circ$	$-24,49^\circ$	$-17,52^\circ$	$-11,92^\circ$	$-13,8^\circ$
ϱ_e	-45°	$-43,69^\circ$	$-40,51^\circ$	$-34,51^\circ$	$-26,16^\circ$	$-17,27^\circ$	$-11,02^\circ$	$-13,8^\circ$

sucht. Da es von Interesse ist, zu erfahren, welche Werte die einzelnen für die Auswertung von ϱ_i erforderlichen Größen annehmen und wie sie sich mit i ändern, so sind die erhaltenen Zahlen in der Tabelle 49 und in Fig. 16 zusammengestellt.

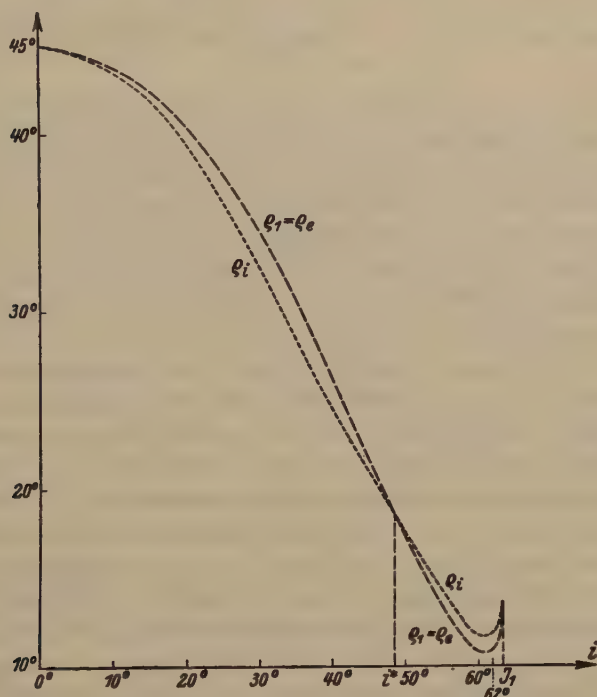


Fig. 16. Das Cornusche »Hauptazimut« ϱ_i und das uniaxiale Polarisationsazimut ϱ_e in der reflektierten Wellenebene als Funktionen des Einfallswinkels i . Kalkspat parallel zur optischen Achse, $\vartheta = 45^\circ$. Kurz vor J_1 steigen beide Kurven an, die Funktionsdifferenz vermindert sich. J_1 entspricht auch darin dem Polarisationswinkel i^* , daß $\varrho_i - \varrho_e$ für beide ein Minimum wird. $i^* = 48,4^\circ$.

Um kleinere Winkel benutzen zu können, ist beim Polarisationsazimut auch die negative Richtung verwendet. — Die Berechnung von ϱ_e ist ganz erheblich einfacher als die von ϱ_i , sie erfolgt¹⁾ durch:

$$\operatorname{tg} \varrho_e = \frac{n_e \sin i \cos i - p_e}{l_e \sin i - n_e \cos i}.$$

ϱ_i tritt in der Rechnung direkt als Polarisationsazimut auf, ϱ_e jedoch als Orientierungswinkel für die Polarisationsrichtung; es hat als Orientierungswinkel positives Vorzeichen, ist jedoch als Polarisationsazimut negativ

1) Vgl. Fr. Schwietering, D. 340.

zu rechnen¹⁾. Fig. 16 lehrt, daß $\varrho_e - \varrho_i$ verhältnismäßig klein ist und nicht einmal den Wert von 2° erreicht, für den Polarisationswinkel i^* ist die Differenz allgemein null und für J_1 allgemein ein Minimum, das im vorliegenden Falle den Wert null annimmt. J_1 ist dadurch ausgezeichnet, daß kurz vorher die Kurven für ϱ_i , ϱ_e wieder nach oben umbiegen.

E. Ketteler²⁾ hat als Polarisationsazimut für den geradlinig polarisierten Anteil ϱ_e angegeben. Das ist zwar nicht richtig, aber der Fehler ist praktisch nur äußerst gering und wird besonders bei Kristallen von geringerer Doppelbrechung als Kalkspat, die besitzt, kaum 1° betragen. Da die Berechnung von ϱ_i viel langwieriger ist als die von ϱ_e und die Meßgenauigkeit der Polarisations- und Nikolazimute jedenfalls $\pm 1^\circ$ nicht übersteigt, so wird es im allgemeinen zulässig sein, das Polarisationsazimut P_i des geradlinig polarisierten Anteils für G_i durch P_1 zu ersetzen. Für die Methode des streifenden Einfalls gilt eine ähnliche Überlegung jedoch nicht; das Polarisationsazimut P_1 ist nicht gleich P_i , wie Ketteler meinte, sondern erheblich davon verschieden, wie Kaemmerer³⁾ rechnerisch gezeigt hat. Im folgenden soll das experimentell noch weiter verfolgt werden. —

Die Berechnung des Polarisationswinkels i^* kann im allgemeinen nur dann streng erfolgen⁴⁾, wenn die Einfallsebene dem Hauptschnitt der reflektierenden Fläche parallel ist. Für andere Lagen der Einfallsebene hat F. E. Neumann eine Näherungsformel für i^* aufgestellt, die nach Potenzen von $e^2 - o^2$ fortschreitet. Er hat gezeigt, daß schon die alleinige Berücksichtigung der ersten Potenz mit den Beobachtungen von A. Seebeck an einer Kalkspatpaltungsfläche in Luft eine Übereinstimmung bis auf Bruchteile von Winkelminuten ergibt. Es sei nun darauf hingewiesen, daß diese für die Reflexion in Luft so vorzüglich bewährte Neumannsche Näherungsformel für die Berechnung von i^* in einem starkbrechendem Außenmedium versagt. Bewiesen wird das durch die folgenden Beispiele:

a) Ist: $\mu = 90^\circ$, $\vartheta = 0^\circ$, so ist nach der strengen Hauptschnittsformel:

$$\sin^2 i^* = \frac{1 - e^2 N^3}{1 - o^2 e^2 N^4}$$

1) Fr. Schwietring, D. 303, 304.

2) Vgl. Fr. Schwietring, D. 368.

3) P. Kaemmerer, a. a. O. 297.

4) F. E. Neumann, a. a. O. 397—408. Th. Liebisch, Physikal. Krist. 1894, S. 441. F. Pockels, Lehrb. d. Kristalloptik, 1906, S. 497—498.

und es wird: $i^* = 57,28^\circ$. Die Näherungsformel lautet hier dagegen unter Vernachlässigung höherer Potenzen von $e^2 - v^2$ als der ersten:

$$\sin^2 i^* = \frac{1}{1 + v^2 N^2} - \frac{(e^2 - v^2 N^2)}{1 - v^4 N^4} \cdot \frac{1}{1 + v^2 N^2};$$

sie liefert den erheblich abweichenden Wert $i^* = 86,35^\circ$. — Für die Reflexion in Luft, d. h. für $N = 1$, ergibt die strenge Formel¹⁾ $i^* = 54^\circ 2,5' = 54,04^\circ$; die Näherungsformel führt zu: $i^* = 54,20^\circ$.

β) Für: $\mu = 90^\circ$, $\vartheta = 90^\circ$ folgt aus der Näherungsformel für jedes Außenmedium der gleiche Wert für i^* wie aus der strengen Formel (26).

γ) Für: $\mu = 90^\circ$, $\vartheta = 45^\circ$ führt die Näherungsformel bei der Reflexion in Luft auf $i^* = 56,02^\circ$, in einem Außenmedium mit dem Brechungsindex N auf $i^* = 58,96^\circ$. Dieser Wert ist jedoch nach der Konstruktion in Fig. 16 zweifellos unrichtig. Auch bei Hinzunahme eines weiteren Gliedes wird i^* nicht genauer. Die Formel lautet²⁾ dann:

$$\sin^2 i^* = \frac{1}{1 + v^2} - \frac{e^2 - v^2}{(1 - v^4) \cdot 2(1 + v^2)} - \left(\frac{e^2 - v^2}{1 - v^4} \right)^2 \cdot \frac{1}{2} \left\{ \frac{v^2}{2(1 + v^2)} + \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{1 - v^2}{2v} \right)^2 \right] \right\},$$

wo $o = vN$, $e = eN$ ist und es folgt $i^* = 34,45^\circ$, was wiederum der Zeichnung nach zweifellos unrichtig ist.

b) Charakteristische Nikolazimute bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion für Kalkspat parallel zur optischen Achse.

Es ist³⁾:

$$\begin{aligned} \mu &= 0, & P_i &= P_e, \\ \pm \operatorname{tg} 2P_i &= \frac{2 \cos^2 \varphi_0 \cdot \cos i}{\cotg \vartheta \cos^4 \varphi_0 - \operatorname{tg} \vartheta \cos^2 i}, \\ N_t &= P_e + 90^\circ, & N_s &= e_0, \\ \operatorname{tg} e_0 &= - \frac{\cos(i - \varphi_0)}{\cos \varphi_0} \cdot \operatorname{tg} \vartheta. \end{aligned}$$

Sind N'_s , N'_t die charakteristischen Nikolazimute beim Drehen der Einfallsebene um 180° , so ist hier $N_s = N'_s$, $N_t = N'_t$, weil das Einfallslot in optischer Hinsicht eine zweizählige Symmetrieachse ist. Aus der Kirchhoffschen Gleichung vierten Grades folgt:

$$\operatorname{tg} \varphi = e \sqrt{\frac{N^2 e^2 \sin^2 i}{1 - N^2 \cdot \sin^2 i [e^2 + (v^2 - e^2) \cos^2 \vartheta]}}, \quad \sin \varphi_0 = \frac{N}{v} \cdot \sin i.$$

1) Fr. Schwietring, P. 434. 2) F. E. Neumann, a. a. O. 407, Formel 24.

3) Vgl. P. Kammerer, a. a. O. 290. Fr. Schwietring, D. 333.

Für $\varphi_e = 90^\circ$ ergibt sich J_1 , so daß:

$$\sin^2 J_1 = \frac{1}{N^2 [e^2 - (e^2 - v^2) \cos^2 \vartheta]}.$$

In der Tabelle 20 sind N_S^1 , N_T^1 mit Hilfe der angegebenen Formeln berechnet und mit den beobachteten Werten verglichen.

Tabelle 20.

N_S^1 und N_T^1 berechnet und beobachtet. Kalkspat parallel der optischen Achse.

ϑ	J_1	φ_0	$P_i = P_e$	P_S^1	N_T^1		N_S^1		$N_T^1 - N_S^1 = P_i - P_S^1$	
					ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
40°	70,57°	85,10°	— 7,44°	— 27,04°	82,86°	84°	62,96°	64°	19,90°	23°
30°	66,73°	76,10°	— 14,20°	— 23,87°	75,80°	74,6°	67,43°	67°	8,67°	7,6°
45°	63,30°	70,70°	— 13,65°	— 18,43°	76,35°	77°	74,57°	73°	4,78°	4°
50°	62,28°	69,27°	— 12,74°	— 16,66°	77,26°	78°	73,34°	75°	3,92°	3°
70°	59,12°	65,07°	— 7,18°	— 8,77°	82,82°	87°	81,23°	83°	1,59°	4°

Der Nikol am Instrument konnte für die Messung nicht verwendet werden, weil er nur eine Drehung im Intervall von etwa 100° gestattete, während ein Intervall von 180° erforderlich war¹⁾. Deshalb wurde vor das Fernrohr ein besonderer Nikol gesetzt. Er war 22 mm lang, der Blendendurchmesser betrug 8 mm; die Teilung gestattete das Ablesen von je 5° und somit die Schätzung bis auf 1° . Die Richtung der Einfallsebene im Gesichtsfeld läuft den Kanten des totalreflektierenden Prismas parallel und ist also mit der Neigung des Fernrohrs veränderlich. Der Nullpunkt des Nikols, d. h. die Stellung, für die seine Polarisationssebene \mathfrak{N} der Einfallsebene parallel ist, muß daher bei jedem Grenzwinkel von neuem festgelegt werden. Das bedingt eine erste Schwierigkeit für die Ablesung der Nikolazimute. Sie ist leicht zu beheben; denn für $J = 90^\circ$ sind die Prismenkanten vertikal; für ein beliebiges J haben sie somit gegen die Vertikale die Neigung $90^\circ - J$. Eine zweite Schwierigkeit liegt vor, wenn das Intervall für die minimale Deutlichkeit der Grenze verhältnismäßig groß wird. Am schärfsten ist die Bestimmung für N_S^1 möglich; die Einstellung des Nikols von rechts und von links ist hier kaum erforderlich, wohl aber vielfach für N_T^1 . Bei $\vartheta = 70^\circ$ beträgt für N_T^1 die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung über 4° . Das er-

¹⁾ Es empfiehlt sich daher, den Nikol aufsetzbar anzubringen, damit er mit einer Teilung in $\frac{1}{2}$ Grad versehen werden kann; die Blende des Instrumentes ist dann eventuell an einen zugeordneten Punkt der optischen Abbildung zu versetzen.

klärt sich dadurch, daß hier das Intervall zwischen den beiden Nikol-einstellungen von rechts und von links auf Verschwinden der Grenze etwa 80° umfaßt und daß der experimentell gebildete Mittelwert nicht mit dem Wert maximaler Dunkelheit zusammenzufallen braucht. Jedes Nikolazimut wurde zunächst sechsmal gemessen; dann wurde der Horizontalkreis um 180° gedreht und das Azimut wieder sechsmal gemessen; jedes beobachtete Nikolazimut ist also der Mittelwert von 12 Ablesungen. Sämtliche Messungen wurden mehrfach wiederholt. Damit die Immersionsflüssigkeit nicht zu schnell verdunstete, wurde der Kristall mit einem Glaszylinder bedeckt. Der Beobachtungsfehler war im Durchschnitt $\pm 1,8^\circ$; die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung überschreiten diesen Betrag nur in dem bereits erörterten Falle von $\vartheta = 70^\circ$. Der Unterschied zwischen N_S^t , N_T^t ist für kleine Werte von ϑ besonders groß und ist für $\vartheta = 10^\circ$ experimentell recht deutlich erwiesen.

33. Stereochemie der Kristallverbindungen. III. Zwei Hauptgruppen anorganischer Kristallverbindungen.

Von

Paul Niggli in Zürich.

(Mit 7 Textfiguren.)

a) Allgemeines.

Bevor wir in Fortsetzung der früheren Untersuchungen¹⁾ Verbindungen, AB_2 usw., betrachten, wollen wir uns die allgemeine Frage stellen, ob alle anorganischen Verbindungen sich zweckmäßig wie die bereits besprochenen oder die Metallverbindungen bzw. Molekülverbindungen behandeln lassen. Im ersteren Falle werden zwei oder mehrere elektrisch sich verschieden verhaltende, distinkte Bauelemente betrachtet, deren gegenseitige Stellung zueinander nach ganz bestimmten Gesetzmäßigkeiten den Kristallbau bedingt. Im zweiten Falle wird ein Bauelement von der gesamtstöchiometrischen Zusammensetzung als einziges konstitutives Glied angenommen (z. B. CO_2 in der CO_2 -Struktur). Die Berücksichtigung erster und zweiter Sphäre des Koordinationsschemas ergibt, wie früher gezeigt wurde, die völlige Analogie derartiger Molekülverbindungen mit den heteropolaren Typen. In beiden Fällen ermöglicht die Auffassung der Kristalle als unendlich kernige Koordinationsverbindungen mit Atomen, Atomgruppen, Radikalen oder Molekülen als Koordinationsstellen eine erschöpfende Darlegung der Verhältnisse.

Wenn wir nun Verbindungen wie $ZrSiO_4$ oder $FeAl_2O_4$ untersuchen, so wird es vom chemischen Standpunkte aus nicht leicht sein, zu entscheiden, ob die Schreibweisen $Zr[SiO_4]$ bzw. $Fe[Al_2O_4]$ oder $Si[ZrO_4]$ bzw. $Al_2[FeO_4]$ richtiger sind. Dadurch ergeben sich Schwierigkeiten für die Beurteilung, von welchen Bauelementen man zweckmäßig im kristallinen Zustande auszugehen hat, ob eine Auflösung in distinkte endliche Baugruppen überhaupt möglich ist.

Das Zentralatom eines supponierten Radikales ist in solchen Fällen mit dem metallischen Bestandteil chemisch derart verwandt, daß Vertauschungsmöglichkeiten nicht ausgeschlossen sind. Bereits bei Be-

¹⁾ P. Niggli, Stereochemie der Kristallverbindungen, I. Z. Krist. **74**, 435. 1930; II. Z. Krist. **75**, 228. 1930.

sprechung der komplexen Verbindungen AB konnten wir konstatieren, daß unter derartigen Umständen Auflösung des »Radikals« (z. B. Perowskitstruktur) oder Angleichung der Abstände d_{AB} und d_A bzw. d_B (Scheelitstruktur) auftritt. In der Tat bilden beispielsweise die Borate, Aluminate, Silikate eine Klasse von Verbindungen, die sich in mancher Hinsicht wesentlich von Halogeniden, Sulfaten, Nitraten usw. unterscheidet.

Bei ersteren gehört das Zentralatom des angenommenen Anionradikals selbst einer der ersten vier Vertikalkolonnen des periodischen Systems an oder hat mehr zum »Metallischen« neigenden Charakter. Derartige Verbindungen hat man sehr gerne in Oxydform geschrieben, und erst vor kurzem hat G. Tammann noch einer Meinung Ausdruck gegeben, als ob beispielsweise bei Silikaten eine andere Schreibweise kaum am Platze sei. Andererseits haben z. B. J. Jakob und W. Wahl diese Substanzen als Koordinationsverbindungen formuliert, wobei jedoch bald Si , bald Al oder andere Atome zu Zentralstellen gewählt wurden. Die bisherigen kristallstrukturellen Untersuchungen gestatten unter Berücksichtigung früher gefundener und durch sie bestätigter Gesetzmäßigkeiten eine Interpretation dieser Kristallverbindungen; hinsichtlich der Silikate hat W. L. Bragg erst vor kurzem in dieser Zeitschrift¹⁾ eine glänzende Übersicht gegeben. Ausgehen wollen wir vom Spinelltypus, dessen polymerer koordinativer Aufbau schon 1924 eingehend beschrieben wurde. Die Verbindung $MgAl_2O_4$ diene zur Erläuterung.

Jedes Mg ist tetraedrisch von 4 O umgeben, jedes Al hexaedrisch von 6 O -Atomen. Die Abstände $d_{MgO} : d_{AlO}$ verhalten sich wie 0,866 : 1. Die O -Atome für sich bilden im Idealfall einen Gitterkomplex, der einem flächenzentrierten kubischen Gitter (mit a = halbe Kante des Elementarwürfels) entspricht. Jedes O -Atom verbindet drei Al -Atome mit einem Mg -Atom. Polyatomare Bauinseln sind nicht erkennbar; die Struktur ist an sich unendlichfach polymerisiert. Eine vollständige Strukturformel der Verbindung ist in Wirklichkeit nur durch den Kristallbauplan als Ganzes gegeben. Trotzdem wollen wir versuchen, ob es nicht möglich ist, in einem planaren Pseudostrukturbild das Wesentliche des Bauplanes zusammenzufassen, um so eine bessere Diskussionsbasis zu besitzen. Wir müssen zu dem Zwecke ein Bild konstruieren, in dem jedes Mg von 4 O , jedes Al von 6 O umgeben ist, und wobei MgO_4 nur durch Al mit einem weiteren MgO_4 verbunden ist. Unter gewissen Annahmen vermag das folgende Figur zu tun.

1) W. L. Bragg, The Structure of Silicates, Z. Krist. 74, 237. 1930, dort ein Literaturverzeichnis über Silikatstrukturbestimmungen.



Fig. 4.

Dabei soll ein Teilschema



Fig. 2a.

bedeuten, daß $A_2 = (Al)$ in sechs gleichen (oder nahezu gleichen Abständen) von O umgeben ist, während das Schema



Fig. 2b.

bedeutet: $A_1 = (Mg)$ ist in vier gleichen Abständen von O umgeben.

Während in diesem Schema MgO_4 eine gewisse Individualität besitzt, ist das Schema AlO_6 nur in unendlichfacher Verzahnung, die zum stöchiometrischen Verhältnis $Al:O = 1:2$ führt, vorhanden.

Daß eine Kette entsteht, beruht natürlich auf unserer Darstellung; ebenso gut könnte der Zusammenhang baumartig sein oder (wie in Wirklichkeit) gitterhaft. Zu bedenken ist übrigens, daß derartige ins Unendliche reichende Zusammenhänge auch stets als in sich geschlossene ringförmige Schemata verstanden werden können, was wir schreiben wollen

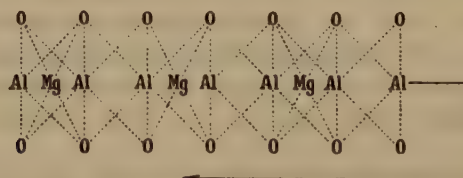


Fig. 3.

Wir sehen nun sofort, wie die gewöhnliche Schreibweise für die Darstellung der Verhältnisse einer derartigen Kristallverbindung versagt. Schreiben wir, was am ehesten noch zutreffend scheint, $[MgO_4]Al_2$ im Sinne von AB , so würden wir ausdrücken wollen, daß die Bauelemente $[MgO_4]$ und Al koordinativ miteinander zur Gitterstruktur verbunden sind. Dadurch ist vollständig in Wegfall gekommen, daß primär der Sauerstoff ebensogut (Aluminat!) dem Al zugeordnet werden kann. Das stöchiometrische Verhältnis AlO_2 ist natürlich vorhanden, da aber jedes Al gleichmäßig von 6 O umgeben ist, ergibt $[AlO_2]_2Mg$ keine konstitutiv zutreffend erscheinende Formel.

Schreiben wir $[AlO_6]_2Mg_3$, so ist auch das nur annehmbar, wenn wir uns klar sind, daß alle Al in Wirklichkeit gleichwertig sein können, und Mg seinerseits als Zentralatom der Sauerstoffteilchen betrachtet werden darf. In Wirklichkeit gibt uns erst eine Figur wie die Figur auf S. 504 ein einigermaßen richtiges Konstitutionsbild, und das ist für alle Verbindungen dieser Art das Charakteristische. Die übrigen Schreibweisen $[MgO_4]Al_2$, $[AlO_2]_2Mg$, $[AlO_6]_2Mg_3$ oder Polymere dazu sind nahezu gleich richtig, bzw. gleich falsch.

Wesentlich für derartige Verbindungen ist das Sauerstoffskelett, in das koordinativ metallische Atome den Wertigkeitsverhältnissen entsprechend eingelagert sind.

Dürfen wir in manchen Nitraten, Karbonaten, Chloraten usw. kristallstrukturell dem Sauerstoff des Anions eine mehr sekundäre Rolle zuordnen, so gilt das für die soeben genannten Verbindungen nicht mehr. Der Sauerstoff wird gewissermaßen zum Träger des Kristallskeletts; die an sich denkbare endliche Baugruppe, von der er nur ein Teil gewesen wäre, ist aufgespalten. Eine ins Unendliche reichende Baueinheit ist entstanden, die ein Gewebe bildet, in das andere Teilchen eingelagert sind. Mit aller Schärfe ist (nach verschiedenen Vorbemerkungen in Referaten) 1926 von mir betont worden, wie wichtig solche Verbindungstypen sind. In der Arbeit: »Die regelmäßige Punktverteilung längs einer Geraden in der Ebene«¹⁾ wurde folgendes gesagt: »Die Baugruppenlehre²⁾ kann die Frage nach den Beziehungen zwischen Kristallbau und chemischer Konstitution nicht aufklären, ohne auf einen weiteren Umstand in intensiver Weise Rücksicht zu nehmen. Im fertigen Kristall sind sehr häufig keine, mehrere Teilchen enthaltenden Baugruppen vorhanden, obschon wir mit großer Wahrschein-

1) P. Niggli, Z. Krist. **63**, 255. 1926. Insbesondere S. 263.

2) Gemeint sind endliche Baugruppen mit gewöhnlicher Punktsymmetrie.

lichkeit vermuten dürfen, daß vor dem Zusammentritt komplexartige individuelle Gebilde existierten.

... Es sei an die Strukturen von TiO_2 erinnert, wobei um jedes Ti -Atom sechs O -Atome in praktisch gleichen Abständen gruppiert sind. Diese O -Atome sind dann naturgemäß nicht nur einem Ti -Atom, sondern gleichzeitig drei Ti -Atomen zuzuordnen. Eine individuelle Baugruppe ist also nicht mehr nachweisbar, ohne daß eine eigentliche heteropolare Struktur entstanden wäre. In noch ausgesprochenerem Maße zeigt Magnetit diese Verhältnisse, wobei ganz zweifellos die O -Atome nicht individuelle Baugruppen des werdenden Kristalls waren. Dadurch, daß individuell einem Partikel zugehörige Partikeln bei der Kristallwerdung an die Grenze der Baugruppensymmetriebereiche wandern, entstehen die jeder Isoliertheit entbehrenden, gitterhaften, ins Unendliche reichenden Zusammenhänge.«

Aus diesem Grunde wurden in mehreren Arbeiten diese Zusammenhänge von F. Laves und mir geometrisch untersucht.

Ebenfalls ausgehend von den TiO_2 -Kristallarten hat 1929 Linus Pauling¹⁾ eine Theorie derartiger Kristallverbindungen aufgestellt. F. Machatschki²⁾ hat 1928 den Feldspatitypus unter den Silikaten in gleicher Weise interpretiert, und W. L. Bragg gab 1930 in der zusammenfassenden Arbeit über Silikate einen umfassenden Überblick über silikatische Strukturen von diesem Charakter. Letzten Endes ist Tschermak der Begründer der Lehre derartiger Verbindungen; denn er war es, der erkannt hat, daß bei mannigfaltigem Ersatz der metallischen Atome das Gesamtverhältnis zur Sauerstoffzahl bei vielen Silikaten Strukturisomerie bedingt.

Betrachten wir nun das oben gezeichnete Schema der Sauerstoffatome für sich unter der Voraussetzung über die Punkte A_1 und A_2 , die wir gemacht haben (Fig. 4).

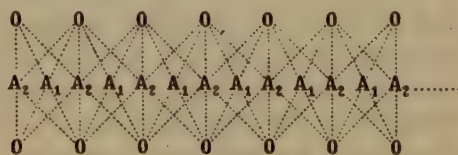


Fig. 4.

Wir sehen, daß es bei ringartigem Schluß oder bei Bauketten-, Bauetz- oder Baugitterstruktur des Sauerstoffes gleichviel A_1 - wie A_2 -Stellen

1) L. Pauling, The Coordination Theory of the Structure of Ionic Crystals. Festschrift zum 60. Geburtstag »Arnold Sommerfelds« 1929.

2) F. Machatschki, Ctrblt. Min. 1928, 97.

gibt, nämlich halb so viele wie O -Atome. Da die Sauerstoffatome zweiwertig sind, muß die Summe der besetzten A_1 und A_2 -Stellen pro n O -Atome der Wertigkeit $2n$ entsprechen. So gehören im Spinelltypus, in dem nur die Hälfte der A_1 -Stellen besetzt ist, zu vier O -Atomen zwei Al - und ein Mg -Atom, mit der Gesamtwertigkeit $3 + 3 + 2 = 8$. Bei gleicher Besetzungsart können wir diese Wertigkeit 8 aber auch in anderer Weise in drei Individualeinheiten aufspalten: beispielsweise in $2 + 2 + 4$. Dadurch entsteht ein Strukturbild, wie es tatsächlich für Olivin kennzeichnend ist.



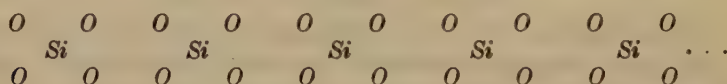
Fig. 5.

Jedes Mg -Atom ist in nahezu gleichen Abständen von sechs Sauerstoff-, jedes Si -Atom tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Die Sauerstoffatome bilden jetzt lediglich statt einer kubischen Zwölferpackung eine pseudohexagonale Zwölferpackung; das oben gezeichnete vereinfachte Schema ist kettenartig ins Unendliche verlaufend, wobei jedoch durch das Sechsserschema der Mg -Atome die Parallelketten miteinander verbunden sind.

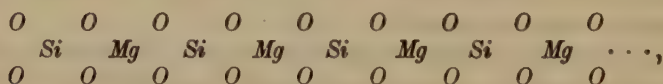
Die Analogie mit den »Aluminaten« geht ja bekanntlich auch daraus hervor, daß Al_2BeO_4 eine pseudohexagonale analoge Struktur aufweist wie Mg_2SiO_4 . Olivin- und Spinellstruktur sind nur zwei Strukturvarianten des gleichen allgemeinen Bauplanes. Es gilt also auch für Olivin, daß Formulierungen $[MgO_2]_2Si$ oder Formulierungen mit $[MgO_6]$... an sich nicht sinnlos genannt werden dürfen. Bragg, der im wesentlichen nur die Sauerstofftetraeder betrachtet, spricht bei der Olivinstruktur von selbständigen Radikalen $[SiO_4]$ im Gegensatz zum Feldspattypus. Darauf wird bei dem Klassifikationsversuch zurückzukommen sein. Unter dem Vorbehalt, daß unser Sauerstoffschema (Fig. 4, S. 506) nur die vereinfachte Form eines in Wirklichkeit räumlichen und räumlich variablen Schemas darstellt, wollen wir nun versuchen, ob es uns nicht gelingt (in ähnlicher Weise wie in der organischen Chemie mittels der C -Ketten und Ringe), mit Hilfe dieses Schemas Kristallverbindungstypen vorauszusagen. Wir beschränken uns hierbei auf die Gruppe der sogenannten Silikate und Si -Verbindungen.

Die Stellen A_1 sind Zentralstellen für die Koordinationszahl 4, die Stellen A_2 für die Koordinationszahl 6. Daß A_1 durch ein vier- oder

zweiwertiges, A_2 durch ein drei- oder zweiwertiges Element vertreten sein kann, haben wir bereits gesehen. Es läßt sich daher fragen, ob beide Stellen von ein- bis vierwertigen Elementen eingenommen werden können. Bis jetzt hat man einzig *Si* nur an A_1 -Stellen gefunden, über das Verhalten der einwertigen Elemente ist noch sehr wenig bekannt. Pauling hat Überlegungen über die Wahrscheinlichkeit der Koordinationszahlen angestellt. Wir wollen jedoch, da es sich ja zunächst nur um die Erläuterung allgemeiner Prinzipien handelt, für *Si* A_1 -Stellen reservieren und die Stellung einwertiger Elemente außer Betracht lassen. Es ist ja natürlich auch möglich, daß auf die oben beschriebene Art nicht abgeschlossene Moleküle, sondern Radikale entstehen, denen polare Teilchen zweckmäßigerweise als weitere selbständige Bauelemente entgegengestellt werden. Als solche könnten z. B. die Alkaliatome fungieren. Orthosilikatische Formulierung erhalten wir nur, wenn die Hälfte der A_1 durch *Si* ersetzt ist, das Grundschemata also lautet:



Denken wir uns die übrigen A_1 -Stellen durch zweiwertige Elemente besetzt, beispielsweise *Mg*, so erhalten wir:



also ein Radikal $[SiO_4Mg]_n$, das durch R_{2n}^I abgesättigt werden kann. Natürlich sind Schreibweisen $[MgO_4Si]_n$ bzw. $[SiO_2MgO_2]_n$ gleich berechtigt. Das R kann außerhalb des ringförmigen oder ins Unendliche sich erstreckenden Radikales liegen, es kann aber auch Koordinationsstellen A_2 einnehmen. Im letzteren Falle müßte es als einwertiges alle Stellen A_2 , als zweiwertiges die Hälfte und als dreiwertiges ein Drittel okkupieren. Das heißt, wenn R dreiwertig ist, gehört jedes O -Atom nur einem R an. Das ist nun nichts anderes als das vereinfachte Strukturschema der Granate, z. B. des Pyropes.

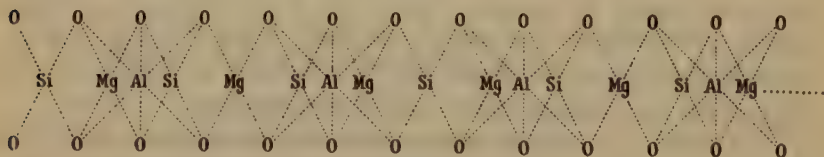
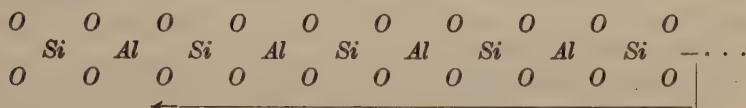


Fig. 6.

Allerdings hat die räumlich kubische Anordnung nachträglich zur Folge, daß *Mg* in nahezu gleichen Abständen von $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ (zwei Bisphenoiden) *O*-Atomen umgeben ist. Man hat dann für zweiwertig die Pseudokoordinationszahl 8, für dreiwertig 6, für vierwertig $\frac{1}{2}$, eine Reihenfolge (abnehmende Koordinationszahl mit zunehmender Wertigkeit), die als normal erscheint. Schon P. Ewald und C. Hermann (Strukturbericht) haben darauf hingewiesen, daß Zusammenfassungen AlO_6 , MgO_4 bzw. MgO_8 , SiO_4 gleichberechtigt sind. Die Formulierung $[AlO_6]_2Si_3Mg_3$ steht in keiner Weise der Schreibweise $[SiO_4]_3 \overset{Al_2}{Mg_3}$ nach. Ein in erster Annäherung richtiges Bild vermittelt uns jedoch erst die obige »Kettenformel«.

Denken wir uns im SiO_4 -Schema die übrigen A_1 -Stellen durch ein dreiwertiges Element ersetzt, z. B. *Al*, so erhalten wir



d. h. ein »Radikal« SiO_4Al oder SiO_2AlO_2 , das einwertig ist. Es tritt hier gewissermaßen *Al* direkt *Si*. Bereits vor mehr als 40 Jahren ist von Niggli¹⁾ und Jakob²⁾ darauf hingewiesen worden, daß manche Alumosilikate zweckmäßig unter Benutzung des Symbols AlO_2 geschrieben werden, da die Isomorphie eine derartige Schreibweise verlange. Die Strukturuntersuchung hat diese Anschauung, die später von F. Machatschki strukturell näher interpretiert wurde, bestätigt.

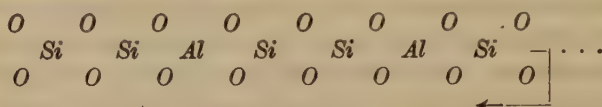
Stöchiometrisch finden wir der obigen Formel entsprechend Radikale in den Nephelin- und Muskowitmineralien, deren Struktur noch nicht genau bekannt ist. Ebensogut könnte *Al* ja A_2 -Stellen besetzen; es entstände so ein dem ersten isomeres Radikal.

Bekannt ist tatsächlich, daß diese Alumosilikate in verschiedene Kristallverbindungen eingehen; die gesamte strukturelle Isomerie läßt sich jedoch naturgemäß erst bei räumlicher Darstellung überblicken. In beiden Fällen würden noch A_2 -Stellen für die Alkaliatome übrig bleiben; es ist jedoch auch möglich, daß sie ganz außerhalb dieses Verbandes stehen, oder mit *O* einen höheren Verband bilden.

In letzter Zeit sind übrigens durch F. Jaeger, H. Taylor und W. L. Bragg³⁾ für hierhergehörige komplexere Silikate die Tetraederschemata für $AlSiO_4$ wahrscheinlich gemacht worden.

1) Z. B. in Lehrbuch der Mineralogie I. 2) J. Jakob, Helv. chim. Acta 3, 669 und Z. Krist. 56, 295. 4921. 3) Literatur bei W. L. Bragg, l. c.

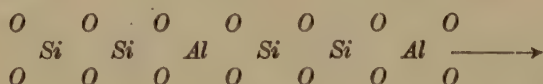
Die oben erstgenannte Schreibweise weist *Al* und *Si* gleiche Zahl und Art der Plätze zu. Es wäre nun durchaus denkbar, daß das Verhältnis *Al:Si* ein anderes oder gar variables sein kann, daß beispielsweise Bildungen wie



auftreten. Außerdem könnte in der ersten oder zweiten Schreibweise *Al* durch *Mg* bzw. *Fe* ersetzt sein. Aber auch Nichtbesetzung einzelner A_1 - bzw. A_2 -Stellen im Gitterverband ist denkbar. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die komplizierte Zusammensetzung der Glimmer sich auf diese einfache Weise erklären läßt. Daß, wie J. Jakob glaubt, für einzelne Ersatzmöglichkeiten relativ einfache stöchiometrische Verhältnisse bevorzugt sind, wäre strukturell bedingt.

Ch. Mauguin (berechnet von W. L. Bragg) hat die Zahlen 7 und 8 für metallische Atome gegenüber 12 *O* gefunden. Dabei ist jedoch *H* nicht berücksichtigt. Auch ist die ganze Variabilität der Zusammensetzung in Rechnung zu stellen. Erst vor kurzem hat J. Jakob¹⁾ eine große Zahl guter Analysen mitgeteilt, die sich auf die neue Basis berechnen lassen. Es ist ja nicht so, daß die grobe, Elemente verschiedenster Art zusammenfassende und oft nur das Bauschema skizzierende Röntgenanalyse die vergleichende chemisch-analytische Untersuchung überflüssig macht. Im Gegenteil, wesentliche Eigenschaften der Kristallverbindungen mit Sauerstoffskelett werden erst durch sie geklärt werden. Gerade die Glimmer und Hornblenden mit ihren verschiedenen Raum beanspruchenden Atomarten sind ein ausgezeichnetes Beispiel dafür. Doch würde an dieser Stelle die Diskussion zu weit führen.

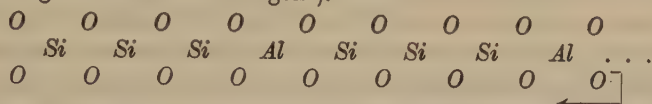
Ein Radikal



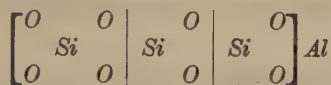
wäre als »Metasilikat« denkbar, z. B. mit *K* im Leucit oder, wie neuerdings Taylor zeigte, mit *Na* im Analcim. Abgesehen von der anderen Koordinationsstelle für *Al* (Sechszahl) sind für derartige Verbindungen, die tatsächlich in verschiedenen Mineralarten auftreten, noch weitere Formulierungen möglich, wie später erläutert werden soll.

¹⁾ J. Jakob, Z. Krist. **72**, 327. 4929. Dort Literaturhinweise zu den einzelnen Analysen.

Wird das Verhältnis von $Si:Al$ wie 3:4, so entstehen Alumosilikate der Feldspatformel; nach E. Schiebold scheint bei Feldspäten tatsächlich eine derartige Struktur vorzuliegen¹⁾.

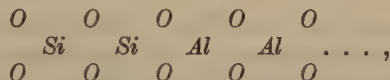


Für das einfachste stöchiometrische Verhältnis resultiert $[Si_3O_8Al]$ (durch K oder Na abgesättigt). Die von mir seit mehr als 40 Jahren angewandte Schreibweise $(SiO_4SiO_2SiO_2)Al$ ist also die bestmögliche, wie sofort aus dem Schema



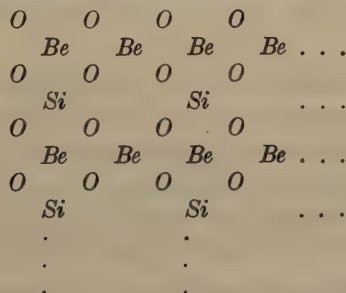
hervorgeht.

Sie betont die Koordinationszahl vier und die Silizifizierung. Daß Al mit Si gleichberechtigt angenommen wurde, ging bereits aus der Formulierung des Anorthites hervor: $[SiO_4SiO_2AlO_2]AlCa$. Der Alumosilikatrest muß dann den Bau aufweisen:



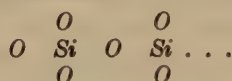
wobei jedoch über die Aufeinanderfolge von Si und Al nichts ausgesagt sein soll. So hat diese Strukturauffassung eine Bestätigung gefunden, wie ja überhaupt die moderne physikalische Forschung die schönste Bestätigung stereochemischer und chemischer Forschung ist.

Das Mangelhafte der planaren, kettenartigen Formel geht übrigens schon aus der Struktur mancher Orthosilikate wie $BeSiO_4$ hervor, die ihrerseits wieder mit Wolframaten und Molybdaten verwandt sind. Hier ist jedes O von einem Si und zwei Be umgeben, und Be ist nicht wie im Olivin in der Sechszahl, sondern in der Vierzahl von O umhüllt. Das einfachste Schema, das ungefähr diese Verhältnisse zeigen kann, hätte die Form:



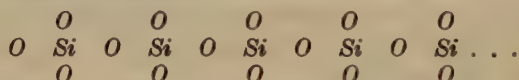
1) Sie ist von F. Machatschki vorausgesagt worden.

Ein weiteres von Jakob und Niggli postuliertes Verhalten der *Si*-Atome ist bis heute durchwegs strukturell als richtig erkannt worden. Jakob hatte die Vermutung geäußert, daß eigentliche Radikale SiO_3 unwahrscheinlich seien, daß auch bei Metasilikaten die Koordinationszahl 4 (oder eventuell 6) auftrete. Von mir sind die Metasilikatreste stets in Form von $[\text{SiO}_4\text{SiO}_2]$ geschrieben worden, wobei sofort nach Kenntnis der Quarzstruktur¹⁾ die Schreibweise:



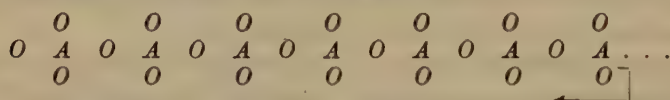
als die vermutlich richtige für diese hochsilifizierten Silikate angenommen wurde.

Die kettenartige Darstellung, die aber auch ringförmig, baunetzartig oder gitterhaft sein kann, wobei somit 2 O sich anders verhalten als die übrigen, ergibt den Metasilikatrest.

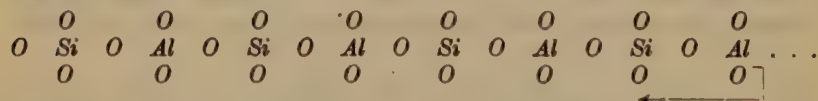


Wir finden ihn als ins Unendliche reichende Kette bei Diopsid, als Ringschluß bei Beryll und Benitoit. Die Schreibweise $[\text{SiO}_4\text{SiO}_2]$ wird auch in Zukunft die zweckmäßigste sein, sofern man nicht schematisch die Lage der O-Atome angeben will.

Auch dieses Schema von Sauerstoffketten



ist mit verschiedenen *A* denkbar; die Mischkristallbildung der Augite und Hornblenden beweist uns, daß beispielsweise *Al* an Stelle von *A* treten kann.



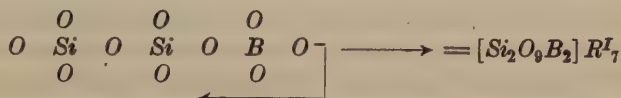
entspricht dem Alumosilikatrest des Tschermakschen Moleküles der bereits in früheren Arbeiten formuliert worden ist als $[\text{SiO}_4\text{AlO}_2]$. Andererseits scheinen die Alkaliaugite zu beweisen, daß *AlNa* auch außerhalb des Silikatrestes an Stelle von *Mg₂* treten kann. Daß dadurch die möglichen Mischkristallbildungen äußerst mannigfaltig werden, ist selbstverständlich und steht mit den Beobachtungstatsachen in Übereinstimmung.

¹⁾ P. Niggli, Beziehungen zwischen Struktur und äußerer Morphologie am Quarz. Z. Krist. 63, 295. 1926.

Dabei werden wesentlich die Abstandsverhältnisse Metall—Sauerstoff und die bevorzugte Koordinationszahl für die Ersatzmöglichkeiten maßgebend sein, ein Umstand, auf den vom Standpunkte der Radiengröße V. M. Goldschmidt, F. Machatschki und L. Pauling hingewiesen haben.

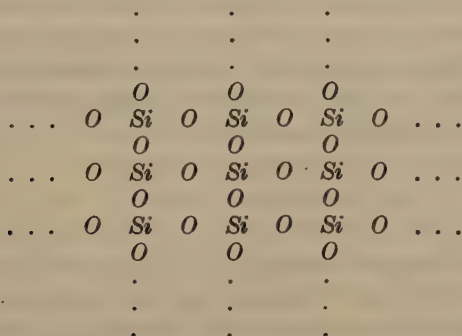
Sicherlich werden auch die Borsilikate, wobei *B* z. B. *Al* vertreten kann, so zu deuten sein (F. Machatschki, Bragg). Es ist allerdings fraglich, ob Machatschkis Turmalinformel in Bezug auf die Anzahl der *O*-Atome richtig ist, da (*OH*) und *F* nicht berücksichtigt werden konnten.

Eine Formulierung

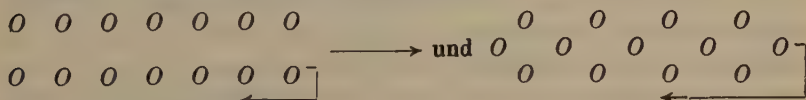


würde eventuell als einfachster Grundtypus nicht abzulehnen sein.

Steht jedes *Si* mit jedem *O* in Verbindung mit einem andern *Si*, was nicht mehr kettenartig, sondern nur flächenhaft zur Darstellung gebracht werden kann, so ergibt sich das Schema der Struktur der *SiO₂*-Modifikationen.

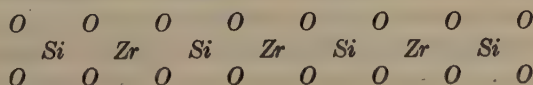


Über die Beziehungen der beiden als einfachste und vereinfachte Schemata zu bewertenden Formulierungen

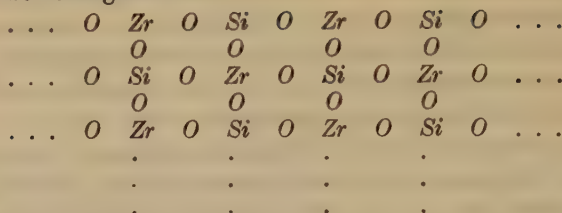


läßt sich folgendes sagen.

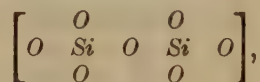
Eine Verbindung wie Zirkon können wir sowohl als $Zr[SiO_4]$ bzw. $Si[ZrO_4]$ wie als $ZrO_2 \cdot SiO_2$ schreiben. Wir werden die erste Schreibweise bei nachstehender Konstitution vorziehen,



die zweite bei Gültigkeit von



Im ersteren Falle bilden jeweilen zwei *O*-Atome die Brücke zwischen benachbarten *Zr* und *Si*, im zweiten Falle steht jedes *Zr* oder *Si* durch je ein *O*-Atom mit einem benachbartem *Si* und *Zr* in Verbindung. In Wirklichkeit lassen sich aus der Zirkonstruktur beide Verknüpfungen ableiten, da *Zr* in zweimal vier Abständen, die sich wie 0,544:0,599 verhalten, von *O*-Atomen umgeben ist. Der etwas kürzere Abstand entspricht der *SiO₂ZrO₂*-Struktur, der wenig größere der Orthosilikatformel. Nochmals sei betont, daß bei allen diesen Überlegungen die schematische Kettendarstellung in einer Ebene höchst unzureichend ist. So können wir uns mit ihrer Hilfe kein Bild davon machen, wie Silikate mit [*SiO₅*], bei tetraedrischer Anordnung der Sauerstoffatome um *Si*, resultieren können. Die Disthenstruktur zeigt jedoch, daß dies nach ganz analogen Prinzipien möglich ist. Ein Rest *SiO₅SiO₂* läßt sich bereits wieder leicht als Kettenbruchstück der Metasilikatformel



mit einen »überschüssigen endständigen *O*« deuten. Um stereochemisch die Gesamtheit dieser Verbindungen zu erforschen, ist es notwendig, alle hochsymmetrischen Teilchenanordnungen aufzusuchen, die Punktlagen enthalten, um welche die Teilchen in der vierten, sechsten, eventuell fünften, siebenten, achten bis zwölften Zahl usw. tetraedrisch, hexaedrisch, rhomboedrisch bzw. oktaedrisch usw. gruppiert sind. Als solche Anordnungen kommen Ketten, Ringe, Baunetze, Baugitter in Frage. Sie können für die gesamte Struktur oder für Radikale Verwendung finden; im letzteren Falle tritt das Radikal gewissermaßen an Stelle von *A* oder *B* in *A_nB_m*-Strukturen.

Es ist das eine sehr hübsche, kristallmorphologische Aufgabe, die bereits in Angriff genommen worden ist. Daß die kubisch flächenzentrierte und die hexagonal innenzentrierte Anordnung für gitterhafte Zusammenhänge besonders ausgezeichnet sind, ist evident. Von diesen Gesichtspunkten aus hat sich ja zuerst Bragg bei der Untersuchung der Silikate leiten lassen.

In Wirklichkeit werden auch hier infolge der individuellen Eigenschaften mannigfache Deformationen auftreten. Aber es geht aus phänomenologisch-morphologischen Beobachtungen unzweifelhaft hervor, daß das Prinzip der Pseudosymmetrie gleichfalls Geltung besitzt.

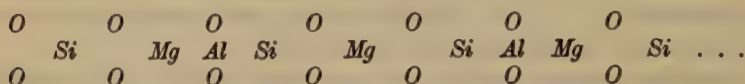
Wir haben diese Verbindungstypen im Gegensatz zu den gewöhnlichen Verbindungstypen AB , AB_2 , ABC usw. gesetzt, gleichgültig, ob im letzteren A oder B bzw. C einatomig oder komplex ist.

Natürlich handelt es sich nicht um zwei isolierte, beziehungslose Fälle. So ist die Zirkonstruktur bereits unter den Verbindungen AB erwähnt worden und Ilmenit- und Perowskitstruktur können als Übergänge beiden zugeordnet werden. Außerdem kann der zweite Typus auch (wie mehrfach betont) nur an Stelle eines Radikales (z. B. Beryll, Diopsid) treten, so daß für die Gesamtstruktur ein Aufbau aus verschiedenen Bauelementen (im Sinne der AB -Struktur) verbleibt. Aber in den extremen Fällen ist der Unterschied ein deutlicher. In der ersten Klasse spielen die Sauerstoffatome der polyatomaren, anionenartigen Radikale nur eine sekundäre Rolle, in der zweiten Klasse ist das von ihnen gebildete Gerüst das Wesentliche, während die dazugehörigen Zentralatome mannigfach variieren können; derartige Stellen können besetzt oder nicht besetzt sein usw. (Einlagerung in das Gerüst). Daß auch die Oxyde oft Übergangsstrukturen bilden, zeigen Al_2O_3 und $ZrO_2 \cdot SiO_2$. Allgemein ist die erste Klasse die typischer ionistisch heteropolare als die zweite. Wenn das Zentralatom des anionähnlichen Bestandteiles Cl , P , S usw. ist, wird der in den ersten Abhandlungen gewählte Gesichtspunkt stets der zweckmäßigere sein. Bei Wolframaten, Molybdaten, Permanganaten, Titanaten usw. wird man gewöhnlich gleichfalls von diesem Standpunkte aus eine gute Übersicht erlangen. Wenn jedoch neben typisch metallischen Atomen als Zentralatome nur Elemente der ersten vier Vertikalreihen des periodischen Systems für O oder S usw. aufweisende Baugruppen vorhanden sind, ist der neue Standpunkt häufig der zweckmäßigere. Da Verbindungen der letzten Art (Silikate z. B.) für den Aufbau der äußern Lithosphäre die wichtigeren sind, gilt der Hinweis V. M. Goldschmidts, daß mineralogisch das Problem der Sauerstoffpackung eine große Rolle spielt.

Man kann die Verbindungstypen der zweiten Klasse in Beziehung mit der Struktur organischer Substanzen setzen. In den organischen Verbindungen können gewissermaßen die C -Atome sowohl die Rolle der Sauerstoffatome der Silikate und der A_1 -Koordinationsstellen übernehmen.

Ketten wie Ringschlüsse treten auch hier auf. In den Silikaten haben Si , Al , Mg usw. strukturell eine vollständig andere Rolle als Sauerstoff.

So erhalten wir durch 4—4 wertige elektropositive Elemente verbunden, O-Ketten—Ringe—Netze—Gitter und entsprechende Pseudozusammenhänge. Probleme, die den organischen Chemiker besonders beschäftigen, treten daher auch hier auf. Eine Struktur, wie die der Granate, versinnbildlicht in einer Kettenformel,



ist nur als ins Unendliche sich erstreckende Einheit denkbar, etwa so wie der Cellulosebau. Werden molekulare Bruchstücke stabilisiert, z. B. $Si_3Mg_3Al_2O_{12}$, so muß randständig eine Veränderung bzw. ein Ringschluß eintreten, wenn das Valenzverhältnis erhalten bleiben soll. Ob man nun, wenn in Lösungen Bruchstücke $(Si_3Mg_3Al_2O_{12})_n$ zeitweise stabilisiert werden, (mit n gleich einer relativ großen Zahl), von großen Molekülen oder von kolloidal gelösten Kristallbruchstücken sprechen will, ist Definitionssache. Es mag sein, daß man in der organischen Chemie der leichteren Stabilisierung solcher Bruchstücke wegen eher berechtigt ist, den erstgenannten Standpunkt einzunehmen; ein prinzipieller Unterschied gegenüber dem Standpunkte der Kolloidchemiker besteht sicherlich nicht. Auch aus diesen Gründen ist es zweckmäßig, trotz aller Übergänge von zwei großen Klassen anorganischer Verbindungen zu sprechen; denn die an einzelnen Beispielen hier erläuterte zweite Klasse führt direkt zur Chemie der Kohlenstoffverbindungen über. Es ist (worauf auch Bragg aufmerksam macht) kein Zufall, daß die äußeren Erdhüllen Silikate und Kohlenstoffverbindungen in besonderer Mannigfaltigkeit aufweisen. Die Variabilität ist eine stereochemisch bedingte, die in Zusammenhang steht mit der Vierwertigkeit von Si und C, den beiden elektronenärmsten Elementen der im periodischen System mittelständigen Gruppe.

b) Systematisches.

Im vorangehenden Abschnitt ist an speziellen Beispielen, unter besonderer Berücksichtigung von Aluminaten und Silikaten, also Sauerstoffverbindungen, auf einen Strukturtypus aufmerksam gemacht worden, der von verschiedener Seite, jedoch mit ganz verschiedener Abgrenzung, aufgestellt worden ist. Bereits hierbei konnte gezeigt werden, daß es sich um einen Typus handelt, der mit anderen durch Übergänge verbunden ist, also kein an sich neues Bauprinzip darstellt. Wie gelangen wir nun ganz allgemein zu diesem Sonderfall, welches ist die zweckmäßigste Abgrenzung, wie läßt er sich unterteilen?

Die Wernersche Lehre von den molekularen Koordinationsverbindungen geht von Zentralstelle und Koordinationsstellen (von erster und zweiter

Sphäre) aus. Eine Kristallverbindung wie Steinsalz kann man als unendlichkernige Koordinationsverbindung auffassen mit Teilchen atomarer (ionistischer) Größe sowohl in den Zentralstellen wie Koordinationsstellen, wobei diese Stellen sich prinzipiell nicht mehr voneinander unterscheiden, da auch die Koordinationsstellen zu Zentralstellen geworden sind. In zweiter Sphäre um jedes Teilchen finden sich den Zentralatomen gleiche Teilchen. Eine Kristallverbindung wie Gold oder Diamant besitzt überhaupt nur einerlei Teilchen. Nun ist bereits bei den molekularen Koordinationsverbindungen bekannt, daß die Zentralstellen und Koordinationsstellen von Radikalen besetzt sein können, so daß eine innerkomplexartige Struktur im Koordinationstypus enthalten ist. Dazu kommt folgendes: Wenn eine Koordinationsverbindung wie $[SO_4]Ca$ oder $[PtCl_6]K_2$ als Ausgangsmaterial vorliegt, so kann beim Übergang zu den unendlichkernigen Koordinationsverbindungen, den Kristallen, gewissermaßen nur ein erster Schritt erfolgen. Das heißt, das Prinzip »möglichst viele, typische Zentralstellen auszubilden«, erstreckt sich nur auf die molekulare Zentralstelle und die Teilchen zweiter Sphäre. Es bilden dann z. B. $[SO_4]$ und $[PtCl_6]$ im Kristallgebäude eine deutliche individuelle Baugruppe, und die Kristallverbindung ist eine Verbindung AB , beziehungsweise AB_2 mit $A = [SO_4]$ bzw. $[PtCl_6]$ und $B = Ca$ bzw. K . Zeichnet man im Kristall um A oder B das Koordinationsschema, so werden die O - oder Cl -Sphären zweckmäßig als Zwischensphären¹⁾ bezeichnet. Das Prinzip der Bildung von Kristallverbindungen hat auf sie noch keine vollständige Anwendung gefunden; die Teilchen unter sich formen keinen ins Unendliche reichenden, wirklichen oder pseudowirklichen Zusammenhang.

Wenn die von den verschiedenen Zentralstellen z. B. A und B ausgehenden Kräfte auf die Teilchen der Zwischensphäre stark verschieden sind, wird dies der Endzustand sein; das Aggregierungsbestreben hat, unter Wahrung individueller, endlicher Zusammenhänge innerhalb des Kristallgebäudes, sein Ende erreicht²⁾.

Gestatten jedoch einigermaßen analoge Kräftewirkungen eine gleichmäßige Verteilung dieser, ursprünglich gewissermaßen den Zwischensphären angehörigen Atome, so bildet sich unter ihnen ein einparametriger oder pseudo-einparametriger, ins Unendliche reichender Zusammenhang aus, das heißt, sie unterwerfen sich dem Gitteraufbauprozeß. Es entsteht

1) Die Zwischensphäre ist in solchen Fällen mit der ersten Sphäre im Sinne der Wernerschen Betrachtung des Einzelmoleküls gleichbedeutend.

2) Wegen dieser Verschiedenheit von A und B ist auch zumeist in der Lösung ein verschiedenes Verhalten von A und B vorhanden, das auf die Existenz von Komplexionen $[AX_n]$ bzw. $[BX_n]$ führt.

so eine höhere Stufe des Kristallbindungstypus, und es erscheint jetzt oft aus Raumbeanspruchungsgründen und Gründen der stöchiometrischen Verhältniszahlen dieses neu gebildete Gitterskelett das Wesentliche zu sein. Die Zwischensphären sind zu einem Hauptbestandteil der Struktur geworden. Geometrisch entspricht dieser Vorgang dem Prozeß des »Wanderns der Teilchen an die Grenzen individueller Wirkungsbereiche«, dem ich früher bereits eine entscheidende Bedeutung beigemessen habe. Nach wie vor glaube ich, daß unter Berücksichtigung dieses und zunächst nur dieses Gesichtspunktes die zweckmäßigste Einteilung der Kristallstrukturen resultiert.

Daß für Strukturen, die man sich auf Grund von Erwägungen chemischer Art, aus Radikalen aufgebaut denkt, diese Betrachtungsweise zwei Endtypen auseinanderzuhalten gestattet, ist an Beispielen im vorhergehenden Abschnitt gezeigt worden. Allein die zwei Prinzipien haben einen viel größeren Geltungsbereich. Die hier zu vertretende Auffassung läßt die Silikate nicht als einen Spezialfall, und unter den Silikaten den Feldspattypus nicht als Sonderfall erster Ordnung, erscheinen. Das unterscheidet sie von den Braggschen Darlegungen, während anderseits die allgemeine Bezeichnungsweise Paulings des »Ionic Crystal« nicht nur als unzutreffend, sondern auch von anderem Geltungsbereich erscheint.

Am deutlichsten wird unser Standpunkt, wenn wir das für diese Einteilung schwierigste Problem kurz behandeln. Wenn Kristallverbindungen mit nur einerlei oder nur zweierlei Teilchen vorliegen, scheint die Unterscheidung sinnlos zu werden. Nehmen wir ein Oxyd wie CaO , so ist die Analogie mit NaCl , einer typisch aus Einzelionen aufgebauten Verbindung AB , evident. Da aber wie in vielen Silikaten die O -Atome ein Baugitter bilden, ist eine Beziehung mit derartigen Strukturen ebenso leicht herzustellen, umsomehr als es fraglich ist, ob Ca und O wie Na und Cl in der Hauptsache erst im Kristall zur Verbindung zusammentreten.

Die beiden Strukturtypen fließen also hier gewissermaßen in einem Grenzfall zusammen. Das ist an sich noch kein Grund gegen die Einteilung, da ja von vornherein auf die Übergänge, d. h. das im Mittelgebiet Schematische der Trennung hingewiesen wurde. Aber es scheint, daß man ausgehend von den in den frühern Arbeiten genannten Prinzipien auch bei derartigen Grenzfällen oft eine nicht mehr willkürlich anmutende Unterscheidung machen kann. Betrachten wir die Strukturen von Al_2O_3 , TiO_2 und SiO_2 . Auch wenn man sie ionistische nennt, wird jeder Chemiker sie unweigerlich in einen gewissen Gegensatz zu Strukturen wie NaCl und CaF_2 , die man tatsächlich als aus Ionen aufgebaut ansehen kann, stellen. Er wird als Vorstufe der Kristallisation irgendwelche Moleküle $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$, $(\text{TiO}_2)_x$, $(\text{SiO}_2)_x$ annehmen.

Nun ist in Al_2O_3 jedes O -Atom in ungefähr gleichen Abständen von zwölf andern O -Atomen umgeben und jedes Al -Atom von sechs O -Atomen. Der Zusammenhang setzt sich ins Unendliche fort.

In TiO_2 ist jedes Ti -Atom von sechs O -Atomen in angenähert gleichen Abständen umgeben und die O -Atome bilden unter sich einen ins Unendliche reichenden Zusammenhang. Letzteres gilt bekanntlich auch für die SiO_2 -Modifikation hoher Temperatur, wobei Si die Koordinationszahl vier hat. In dieser Hinsicht ist somit die Analogie im Verhalten des O mit dem Verhalten des Cl in $NaCl$ eine deutliche. Und doch ist, wenn wir die relativ niedrigsymmetrischen Plätze der Sauerstoffatome in dieser Verbindung betrachten, ein Unterschied vorhanden. Hat man durch die früheren Arbeiten zur Stereochemie die Überzeugung gewonnen, daß ausgehend von hochsymmetrischen, systemsymmetrischen Strukturen eine Übersicht erlangt werden kann, so wird man auch hier nach derartigen Beziehungen fragen. Da drängt sich nun bei Korund in erster Linie die Beziehung zum kubisch flächenzentrierten Gitter mit Al_2O_3 als Baueinheit, bei Anatas die Beziehung zum Diamantgitter, bei Quarz die Kettenstruktur mit SiO_2 als Kettenbestandteil (wie bei niedriger Temperatur offensichtlich) auf. Es braucht, wie beispielsweise bei Betrachtung der Verbindungen AB_2 gezeigt werden wird, schon gewisser Umwege, um Analogien herzustellen derart, daß O als Bauelement den Ti oder Si_X oder Al bzw. Al_2 gleichberechtigt wird. Der gitterartige Zusammenhang der O -Atome erscheint rein geometrisch, trotz seiner nun strukturcharakterisierenden Bedeutung, als ein sekundäres und nicht primäres Aufbauprinzip im Gegensatz zur Struktur von CaO , wo er ebensogut letzteres sein kann¹⁾.

Wir würden somit die Strukturen von Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 als Grenzfälle dem zweiten Typus der Kristallverbindungen zuordnen, CaO als Grenzfall dem ersten, das heißt innerhalb der zweiatomigen Verbindungen selbst eine erste, wenn auch nur andeutungsweise vorhandenen Trennungslinie ziehen. Alles das kann erst später, in Fortsetzung dieser Arbeiten, eingehender begründet werden; nur soviel sei erwähnt, daß letzten Endes die Abstandsverhältnisse und nicht Überlegungen, wie wir sie soeben angestellt haben, entscheiden, ob der eine oder andere Typus sich einstellt. In Wirklichkeit besagt dieser Versuch, die beiden in komplexen Kristallen unterscheidbaren Typen in die einfachen Grenzfälle zurückzuverfolgen nur, daß bei morphologischen Betrachtungen beide Vergleiche zu berücksichtigen sind, und je nach dem Charakter der Verbindungen die einen oder anderen Beziehungen stärker hervortreten. Ja, man wird schon

1) Ohne es sein zu müssen.

bei einatomigen Kristallen (Elementkristallen) auf derartige Möglichkeiten stoßen. Die metallischen Typen sind als einfache Baugitter sofort deutbar; bei Kristallarten wie Schwefel usw. kann trotz eines pseudohomogenen, einparametrischen Zusammenhanges eine Zerlegung in Baugruppen, die sich wieder aufgelöst haben, für das Verständnis zweckmäßiger sein.

Eines wird immer deutlicher sichtbar: Die Einteilung in homöopolare, heteropolare und metallische Kristalle muß von der Stereochemie der Kristallverbindungen aufgegeben werden. Es gibt über diese Begriffe hinaus reichende, grundlegende morphologische Prinzipien, die Konvergenzerscheinungen verursachen. Sie sind an die Spitze zu stellen und erst nachher ist die Beziehung zur Kräfteverteilung und zur unendlich variablen Bindungsart zu untersuchen.

Kehren wir wieder zum Hauptteil der anorganischen Verbindungen zurück von der allgemeinen Formel $R'_n, R''_n \dots X'_m, X''_m$, wobei es möglich ist, in valenzchemisch abgesättigter Form die X allen R (z. B. oxydische Formulierung usw.) oder radikalartig die X einzelnen R (salzartige, ionistische Schreibweise mit Radikalen) zuzuordnen. Hier wird die Unterscheidung in Kristallverbindungen I. Art mit erhalten gebliebenem Radikalbau und in Kristallverbindungen II. Art mit X -Gerüst deutlich.

Aber sie ist keine scharfe, da Übergänge naturnotwendig vorhanden sein müssen. Liegen Kristallverbindungen II. Art vor, so ist die Paulingsche Darstellung des X -Gerüsts als Haufwerk sich berührender Polyeder die zweckmäßigste; liegen Kristallverbindungen I. Art vor, so geht man von Grundtypen $A_n B_m$ aus und sucht ihren direkten koordinativen Bau. Zeichnet man unter allen Umständen das X -Gerüst, so ergibt sich in Übereinstimmung mit früheren Definitionen) der Übergang, wenn sich Polyeder mit gleicher Kantenlänge berühren, sich also für die X ein einparametrischer oder nahezu einparametrischer Zusammenhang ergibt.

Einen solchen einparametrischen oder nahezu einparametrischen Zusammenhang der X (in diesem Falle der Sauerstoffatome) hat man sowohl bei Perowskit, Phenakit, Spinell, Olivin, wie vermutlich (wenigstens hinsichtlich eines Radikales) bei Feldspat. In dieser Hauptforderung sind sich die Strukturen gleich. Und doch hat man einen Unterschied hervorgehoben, den wir durchaus nicht verneinen wollen, den wir jedoch als dem Zusammenfassenden untergeordnet betrachten.

Er dient zur Klassifizierung der Kristallverbindungen II. Art. Wir gehen folgendermaßen vor: Bei der Bildung der Polyeder des X -Gerüsts zeichnen wir nur die Polyeder, deren Zentralstellen besetzt sind, wobei

wir bei der Konstruktion alle *R*-Teilchen oder nur einen Teil (Radikalgerüst) benutzen können¹⁾. Entsteht auf diese Weise ein zusammenhängendes Polyederhaufwerk, mit Polyeder einerlei oder nahezu einerlei Art (z. B. lauter oktaederähnliche oder lauter tetraederähnliche Körper), so soll das Gerüst monomikt genannt werden. Wird der Zusammenhang nur hergestellt durch verschiedenerlei Polyeder, so ist der Aufbau polymikt.

Monomikt ist beispielsweise der Aufbau in Rutil und Brookit. Oktaederähnliche Polyeder stehen direkt miteinander in Berührung; in Quarz, Tridymit und Cristobalit sind es tetraederähnliche Polyeder. Aber auch bei Phenakit und Willemit kann man mindestens von einem pseudomonomikten Bau sprechen, da tetraederähnliche Polyeder teils mit *Si*, teils mit *Be* bzw. *Zn* als Zentralstelle sich aneinanderreihen. Analoges gilt nach Sturdivant für Columbit mit *O*-Oktaedern, die teils *Fe*, *Mn*, teils *Nb*, *Ta* als Zentralstelle besitzen. Gleiches trifft für manche Alumosilikatreste (z. B. Analcim, Feldspat), Metasilikatreste (Ketten) als Teilbeständen einer Kristallverbindung zu. Man wird innerhalb dieser Gruppe weiter unterscheiden können nach der Art der Polyeder (insbesondere der Eckenzahl), nach der Art ihrer Berührung, wodurch die Wertigkeitsverhältnisse bedingt werden, nach der Art der Zentralstellen, ob sie einerlei oder verschiedenerlei Teilchen enthalten usw. Aber das Gemeinsame läßt die Zusammenfassung erwünscht erscheinen. Eine wesentlich größere Selbständigkeit des (*SiO*₄) Radikales in Phenakit anzunehmen als im *Al*-Silikatrest der Feldspäte ist kaum statthaft; das eine Mal sind *BeO*₄-Tetraeder Verbindungsstück, das andere Mal *AlO*₄-Tetraeder. Typisch polymikt ist der Bau des Magnetits und Spinells. In erster Annäherung bilden die *O*-Atome kubisch flächenzentrierte Gitter. Wenn wir jedoch die um *R*^{II}-Stellen konstruierbaren Sauerstofftetraeder zeichnen, berühren sie sich nicht; wir müssen sie durch um *R*^{III} konstruierte Oktaeder verbinden. Das Polyederhaufwerk besteht somit aus Tetraedern und Oktaedern, es ist gemischt.

Zweiterlei Koordinationszahlen 4 und 6 treten auf. Ganz Entsprechendes finden wir bei Olivin, Chrysoberyll, bei *Sc*₂*Si*₂*O*₇, bei Granat, wobei noch angenähert 8 als Koordinationszahl erkennbar ist, beim Tricalciumaluminat

1) Um den Anschluß an bereits eingeführte Bezeichnungsweisen in der Darstellung solcher Polyederzusammenhänge zu wahren, werden wir im folgenden ebenfalls die Teilchen zu Ecken der Polyeder und nicht die Verbindungslinien Zentralteilchen-Außenteilchen zu Flächennormalen wählen. Die dadurch resultierenden Körper sind die reziproken zu den früher benutzten; eine Zusammenstellung dieser Reziprozitätsbeziehungen siehe bei P. Niggli, Strukturtheoretische Grundbegriffe, Hdb. Exp. phys. VII/1, 267—268.

(4, 6, 12) usw. Titanit und die Verbindungen Al_2SiO_5 gehören gleichfalls hieher. Man hat gerade bei solchen Verbindungen besonderes Gewicht gelegt auf die Selbständigkeit der Gruppe (SiO_4) bzw. (Si_2O_7) , aber das Streben nach einparametrigem, ins Unendliche reichendem Zusammenhang aller O-Atome unter sich verbindet diese Kristallgruppe eng mit der vorhergenannten. Eine weitere mögliche Zwischenstellung ist vielleicht am besten aus dem Idealbauplan des Perowskittypus erkennbar. Verbindet man die von einem Ti-Atom gleich weit entfernten, nächsten O-Atome miteinander, so erhält man Oktaeder. Je zwei stoßen an einer Ecke zusammen, bilden somit bereits ein zusammenhängendes Haufwerk. Das heißt $(TiO_3)_\infty$ kann als ein Grundbestandteil des Kristalles aufgefaßt werden. Im vereinfachten Ebenenschema würde etwa folgende Figur den Verhältnissen gerecht. Räumlich sind nun die

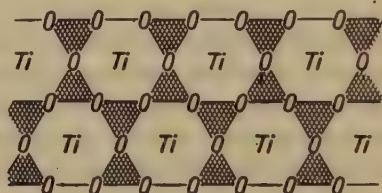


Fig. 7.

in der Figur ausgesparten Zwischenräume kubooktaederähnlich. In ihren Zentren befinden sich die Ca-Atome, die infolgedessen in der 12-Zahl von O umgeben sind. Während somit $(TiO_3)_\infty$ monomiktes O-Polyederbau besitzt, kann $CaTiO_3$ als polymiktes Schema angesprochen werden. Da jedoch bereits die O-Oktaeder um Ti ein zusammenhängendes Gerüst bilden, ist die Auffassung als Verbindung AB ($A = Ca$, $B = TiO_3$) ebenso gerechtfertigt. Das zeigt wieder, wie mannigfach die Beziehungen zwischen allen Kristallbauplänen sind.

Die wirklich nur durch verschiedene Polyeder Zusammenhang ergebenden Kristallverbindungen sind aber auch deshalb nicht prinzipiell von denen mit monomiktem Bauplan zu trennen, da es offenbar nur auf die Kräfteverteilung, die Abstandsverhältnisse der Teilchen, ankommt, ob das eine oder andere sich einstellt. Das Verhältnis der Verbindungslinie von Ecke zu Zentrum zur Kantenlänge ist ja für die verschiedenen Polyeder verschieden. Es ist beispielsweise dieses Verhältnis für:

Kubooktaeder	Würfel	Oktaeder	Tetraeder
1 : 1	1 : $\sqrt{\frac{3}{2}}$	1 : $\sqrt{2}$	1 : $\sqrt{\frac{3}{8}}$,

so daß bei Mischung von Oktaeder und Kubooktaeder Abstandsverhältnisse $R'O : R''O$ wie 1 : $\sqrt{2}$, bei Mischung von Oktaeder und Tetraeder wie

$4: \frac{\sqrt{3}}{2}$ usw. auftreten. Damit aber haben wir zugleich die

Grundlage gefunden, die gestattet, die Kristallverbindungen II. Art analog zu behandeln wie die der I. Art.

Der Herrschaft des Symmetrieprinzipes schreiben wir es zu, daß, soweit möglich, angenähert symmetrische *X*-Polyeder (tetraeder-, oktaederähnliche usw.) sich einstellen. Das Wechselspiel zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften, die vorgegebenen Abstandsverhältnisse bedingen die Art dieser Polyeder, den allfälligen Wechsel und die Mischung. Dem Streben nach Symmetrie mit bestimmten Abstandsverhältnissen steht die individuelle Kräfteverteilung entgegen. Sie vermag nicht die Symmetrietendenz zu verwischen, sie gestattet die weitgehende isomorphe Vertretung, aber sie führt doch zu Deformationen.

Bei Kristallverbindungen II. Art verschiebt sich gegenüber der Betrachtung, die in den früheren Abhandlungen durchgeführt werden mußte, gewissermaßen nur der Nullpunkt. Dominiert das Ausgleichsbestreben der sonst den Zwischensphäre angehörigen Partikel, so wird es zweckmäßig einen neuen Ausgangspunkt der Darstellung zu wählen: das Gerüst dieser Teilchen zu betrachten als Folge der Abstandsverhältnisse $X-R': X-R'': X-R'''$ usw. Die Prinzipien, die eine Beurteilung und Voraussage gestatten, bleiben die gleichen. So ist es leicht verständlich, warum mit *O*-Verbindungen Be_nSi , Zn_nSi , Fe_nNb , $AlSi$ oft monomikte, Mg_nSi , Ca_nSi , Sc_nSi eher polymikte Strukturen ergeben. *Mg*, *Si*, *Al* bedingen indessen Verhältniszahlen, die je nach dem besonderen Charakter der Verbindungen das eine oder andere ermöglichen. Wie wenig man auch hier jedoch von eindeutig bestimmten Radien sprechen kann, zeigt einerseits der Mischkristallersatz, anderseits das Streben, »Polyeder« von angenähert hoher Symmetrie, d. h. mit bestimmten Verhältniszahlen, zu erzeugen.

Charakteristisch für die allgemeine Gesetzmäßigkeit im Verhalten der Stoffe ist beispielsweise die Reihe

$MgCO_3$	Calcitttypus	Kristallverbindung I. Art
$MgTiO_3$	Ilmenittypus	Übergangstypus
$MgAl_2O_4$	Spinelltypus	} Kristallverbindungen II. Art.
Mg_2SiO_4	Olivintypus	

Sie läßt erkennen, daß es möglich ist, die Übergangsstelle zwischen beiden Typen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung

vorauszusagen, wie das von anderen Gesichtspunkten ausgehend mit dem Zunehmen der kontrapolarisierenden Einflüsse (V. M. Goldschmidt) der Fall ist.

Kristallverbindungen II. Art sind bis jetzt vorzugsweise bei Aluminaten, Silikaten, Niobaten gefunden worden. Es läßt sich leicht nach diesen Erörterungen voraussagen, daß man sie auch bei anderen Verbindungen, z. B. Boraten und in vielleicht noch ausgesprochenerer, etwas neuartiger Form bei Sulfosalzen finden wird. Auf Einzelheiten wollen wir nicht eingehen, weil diese eingeschaltete Arbeit nur ermöglichen sollte, bei weiteren Betrachtungen zur Stereochemie der Kristalle beide Gesichtspunkte zu berücksichtigen.

Auf einen schon mehrfach erwähnten Umstand sei jedoch nochmals hingewiesen. Das erweiterte Bildungsprinzip, das sich in den Kristallverbindungen II. Art auswirkt, kann auch bloß einen Teil des materiellen Inhaltes umfassen. Dabei kann dieser Teil zur geschlossenen Bauinsel (z. B. Ringschluß Si_6O_{18} in der Beryllstruktur) oder zur Kette ($\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2$)-Kette der Augite), zum Baunetz oder zum Bauteilgitter werden. Das alles ist gewissermaßen auf niedrigerer Stufe Vorbereitung dessen, was sich unter Umständen nach drei Dimensionen abspielen kann. Natürlich kompliziert sich dadurch die Strukturuntersuchung. Deshalb schien es notwendig, einem einheitlichen Versuch zur Darstellung der Stereochemie der Kristalle eine rein geometrische Untersuchung der möglichen Bauzusammenhänge vorausgehen zu lassen. F. Laves hat diese Untersuchung in den Grundzügen durchgeführt, so daß man im Stande ist, auch bei komplexerer Struktur die Analyse in Stufen zu zerlegen. Wie wir sehen werden, ist dies in vielen Fällen absolut notwendig; die wirklichen Bauelemente können verschiedenen geometrischen Baueinheiten angehören.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, wie durch das Bestreben der zunächst unselbständig erscheinenden Teilchen einer komplexen Verbindung gitterhaften einparametrischen Zusammenhang zu erhalten, das Kristallbauprinzip weitergeführt wird. Die entstehenden Verbindungen werden Kristallverbindungen II. Art genannt, mit denen I. Art in Beziehung gesetzt, klassifiziert und in ihrer Mannigfaltigkeit verständlich gemacht. Auf Einzelheiten soll erst in der Fortsetzung der Artikelserie eingegangen werden.

Mineralogisch-petrographisches Institut
der E.T.H. und der Universität Zürich.

Eingegangen den 18. Juli 1930.

34. The Structure of Hardystonite $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$.

Von

B. E. Warren and O. R. Trautz¹⁾.

Mass. Inst. of Techn. Cambridge, U. S. A.

(With 4 Figures.)

Summary.

From rotation and oscillation photographs it is shown that the unit and space group of Hardystonite $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ are the same as previously found for Melilite, $a = 7.83 \text{ \AA}$, $c = 4.99 \text{ \AA}$, $c/a = 0.637$. Space group D_{2d}^3 . The atomic arrangement is the same as Melilite, Hardystonite differing only in replacement of (Mg, Al) by Zn . Calculated structure amplitudes for 26 planes are in very good agreement with observed intensities.

Hardystonite $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ is a rare tetragonal silicate from Franklin, N.J. Although it is not generally classified with the Melilite group, its chemical composition is closely related to the composition of Melilite, the structure of which has been recently determined¹⁾. The composition differs only in the replacement of (Mg, Al) by Zn .

Melilite $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Al})_1(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$.

Hardystonite $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$.

In the Melilite structure (Mg, Al) was found in a tetrahedral grouping of four oxygens, so that its replacement by Zn is reasonable to expect, since Zn has been found in a tetrahedral grouping in structures previously analyzed²⁾. The X-ray examination of Hardystonite has shown that the unit cell, space group, and atomic arrangement are the same as in Melilite, and that the structure differs only in replacement of (Mg, Al) by Zn .

The axial lengths were determined in the usual way from rotation photographs.

$a = 7.83 \text{ \AA}$, $c = 4.99 \text{ \AA}$, $c/a = 0.637$. The slight increase in the "a" axis in Hardystonite is due presumably to the introduction of Zn , a somewhat larger atom.

1) New York University. 2) B. E. Warren, The Structure of Melilite. $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Al})_1(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$. Z. Krist. **74**, 431. 1930. 3) Zn is in a tetrahedral coordination in Willemite Zn_2SiO_4 . W. L. Bragg and W. H. Zachariasen, The Crystalline Structure of Phenacite Be_2SiO_4 and Willemite Zn_2SiO_4 . Z. Krist. **72**, 548. 1930.

Hardystonite

$$a = 7.83 \text{ \AA}$$

$$c = 4.99 \text{ \AA}$$

Melilite

$$a = 7.73 \text{ \AA}$$

$$c = 5.04 \text{ \AA}$$

From a set of 45° oscillation photographs about " c ", indices were assigned to a large number of reflexions, and it was found that reflexions of all types were present with the exception of the odd orders of $(h00)$. A Laue photograph parallel to 004 showed the full symmetry of D_{4h} . The space group is therefore either D_{2d}^3 or D_4^2 . As with Melilite, it is found by trial that D_4^2 does not lead to any reasonable structure, and the space group is accordingly taken as D_{2d}^3 . There are two molecules $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ in the unit cell.

The atoms are now assigned the same positions as in Melilite, Zn replacing (Mg, Al). The atomic coordinates are given below in degrees, and in decimal parts of the axial lengths.

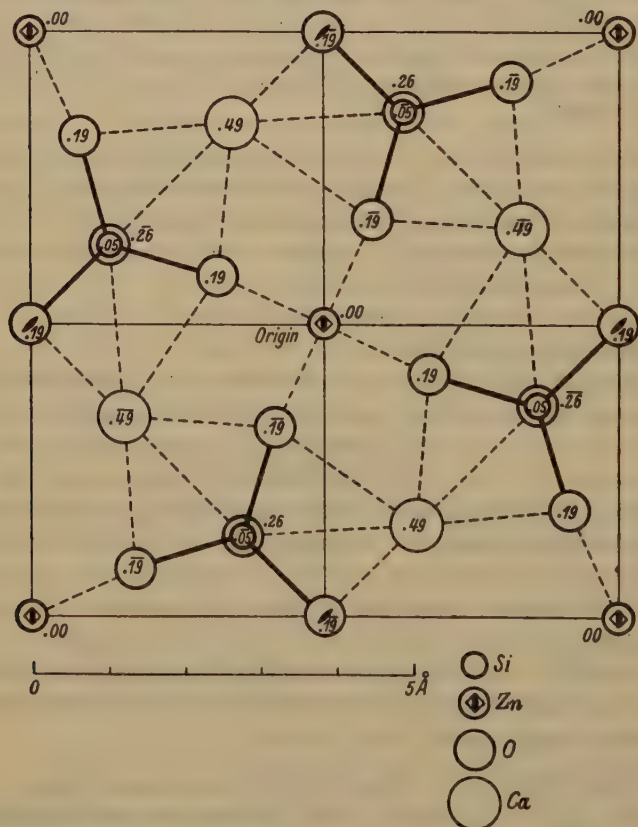


Fig. 4. Projection of Hardystonite on 004. The figures within the circles give the " x " coordinates in decimal parts of the " c " axis.

Table I.

Atomic Coordinates in Hardystonite. (The origin is at the intersection of a 4-fold alternating axis with a plane of rotatory reflection.)

Atom	No.	θ_1	θ_2	θ_3	X	Y	Z
Ca	4	120°	60°	— 175°	.33	.17	— .49
Si	4	50	130	— 48	.14	.36	— .05
Zn	2	0	0	0	0	0	0
O ₁	2	180	0	70	.50	0	.49
O ₂	4	50	130	95	.14	.36	.26
O ₃	8	30	65	— 70	.08	.18	— .49

Table II.

Comparison of Calculated Values of $\frac{|F|}{\xi^{\frac{1}{2}}}$ with Estimated.
Intensities of Spots.

hkl	$\sin \theta$	$ F $ Calc.	ξ	$\frac{ F }{\xi^{\frac{1}{2}}}$	I est.
200	.092	48.0	.182	42.2	W
400	.184	39.9	.362	66.2	WM
600	.276	92.4	.543	125.	VS
004	.070	47.6	.142	120.	S
002	.144	58.4	.284	109.	S
003	.214	17.6	.426	26.9	W
210	.105	17.4	.302	38.7	WM
310	.145	72.9	.386	136.	VS
410	.190	44.2	.373	72.3	M
510	.235	29.7	.462	43.7	W
610	.280	36.3	.550	48.9	W
420	.210	65.0	.404	102.	S
520	.250	18.6	.487	26.6	VW
530	.270	41.6	.528	52.3	W
440	.260	85.7	.512	119.	S
104	.085	12.3	.091	44.4	WM
204	.115	73.3	.182	172.	VS
304	.155	43.0	.271	82.4	M
404	.200	29.4	.362	48.8	M
103	.150	35.4	.091	116.	S
202	.170	5.8	.182	13.5	W
302	.200	12.4	.271	23.8	VW
402	.230	3.8	.362	6.3	VW
303	.255	27.9	.271	53.6	M
214	.135	73.3	.202	163.	VS
314	.160	26.4	.286	48.8	WM

The complete structure is shown in Fig. 4, a projection on 001.

Using the above coordinates and the f values of the atoms, the amplitude contributions F for 26 planes (hkl) are now calculated. The observed intensities are related to the calculated structure amplitudes by the following approximate relation: $I\alpha = \left(\frac{F}{\xi^{\frac{1}{2}}}\right)^2$ where in cylindrical coordinates with respect to the axis of oscillation, ξ is the radial coordinate of the point (hkl) in the reciprocal lattice. In Table II is given a comparison of calculated values of $\left|\frac{F}{\xi^{\frac{1}{2}}}\right|$ and observed intensities, the intensities being visual estimates from "c" axis oscillation photographs. The agreement between calculated $\left|\frac{F}{\xi^{\frac{1}{2}}}\right|$ and observed intensity is seen to be very good throughout, and allows one to accept the structure as correct.

It is satisfactorily confirmed that Hardystonite is a member of the Melilite group, having the same structure but with (Mg , Al) replaced by Zn . Each silicon is surrounded by four oxygens arranged approximately at the corners of a tetrahedron. These tetrahedral groups occur in pairs, sharing one oxygen between them, and forming Si_2O_7 groups. Zn is surrounded by four oxygens in a tetrahedral arrangement, and each Ca is bound to eight oxygens. The interatomic distances are approximately the same as in Melilite.

The study of the Hardystonite structure is of additional interest as being a further verification of the Melilite structure. In the study of Melilite, the space group could be determined directly only as one of two possibilities D_{2d}^3 and D_4^2 . By trial it was then found impossible to build a reasonable structure with D_4^2 , and D_{2d}^3 was accordingly chosen as the correct space group. The correctness of the atomic arrangement proposed for Melilite is now well verified in our study of Hardystonite. The replacement of (Mg , Al) by Zn , a much stronger scatterer of radiation, causes very marked differences in the relative intensities of the various reflexions. It is found that the observed intensities change in exactly the same way as do the calculated structure amplitudes.

M. H. Berman and Dr. W. H. Zachariasen have suggested to us that the Hardystonite structure was similar to that of Melilite. The crystal specimens used were very kindly put at our disposal by Prof. C. Palache of Harvard University to whom we wish to express our thanks.

Cambridge, Massachusetts.

August 7, 1930.

Received August 22nd, 1930.

35. A Powder Spectrometric Study of the Structure of Urea.

By

Ralph W. G. Wyckoff in New York.

(With 2 figures.)

The following investigation was made to find out whether the powder reflections from simple organic compounds are intense enough for accurate measurement by existing methods. Since the structure of urea is already¹⁾ approximately known, these data at the same time provide a comparison with earlier methods and indicate the degree of precision with which organic structures can be ascertained through a quantitative application of the present knowledge of atomic scattering.

The experimental procedures were those previously described²⁾ in connection with studies of atomic scattering powers. The urea sample to be used was pressed as a cake from chemically pure $CO(NH_2)_2$ which had been thoroughly ground and passed through a very fine meshed sieve. The source of X-rays was a nickel target Siemens tube with Lindemann glass window operated at 5 M.A. and ca. 25,000 volts (direct current). No attempt was made to filter the rays from this tube but only reflections of the $K\text{-}\alpha$ doublet ($\lambda = 1.654 \text{ \AA}$) have been used. Nickel radiation was employed because a long wave length is needed to give a sufficient separation of near-by reflections. Copper or iron tubes would, of course, have been equally serviceable.

The results of a rough preliminary survey of the observed reflection range are plotted in Fig. 4. Two conspicuous features of this graph are (1) the high level of general scattering above which the reflection peaks rise and (2) the rapidity with which these peaks become insignificant compared with their background as the reflection angle increases. It is this relative inconspicuousness, rather than the absolute weakness of more complex reflections, which sets a practical limit to the number of peaks that can accurately be studied. The intensities of the measured $K\text{-}\alpha$ reflections are recorded in column (2) of Table I.

1) S. B. Hendricks, J. Am. chem. Soc. **50**, 2455. 1928.

2) R. J. Havighurst, Physic. Rev. **28**, 869. 1926; R. W. G. Wyckoff and A. H. Armstrong, Z. Krist. **72**, 349. 1923.

As Fig. 4 suggests, several peaks are contaminated by β reflections of other planes. In accordance with the results of comparisons of β and α reflections from the same plane, correction has been made for these undesired reflections by taking $K\text{-}\beta(hkl) = 23\% K\text{-}\alpha(hkl)$. Column (3) of Table I was thus obtained. In measuring these intensities no especial

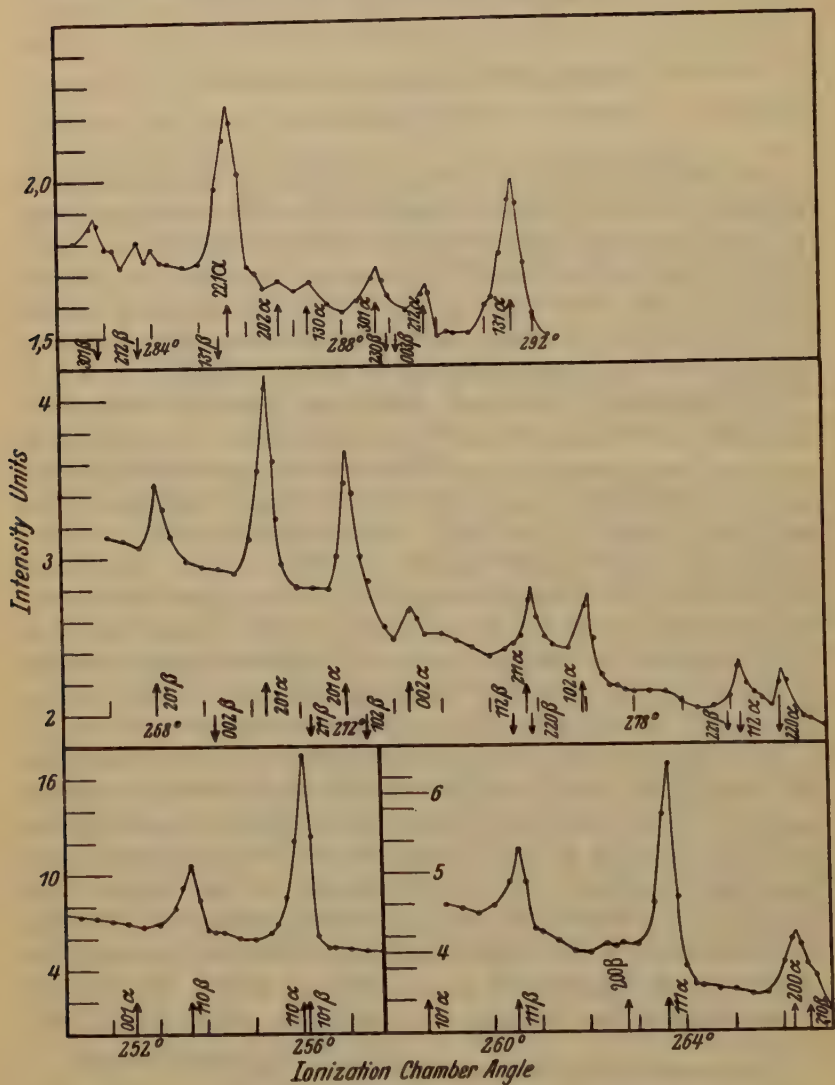


Fig. 4. An approximate chart of the range of urea reflections studied. Individual measurements are shown as small black dots.

Table I.
Intensities of Measured Powder Reflections.

Indices	Measured Intensities	
	Uncorrected	Corrected
440	524	482
441	[100]	[400]
200	56.4	44.3
240	64.2	64.2
201	35.3	35.3
002	4.2	4.2
241	24.6	46.4
402	22.4	22.4
412	45.7	40.8
220	43.6	43.6
224	28.8	23.7
202	absent	absent
430	absent	absent
304	ca. 5.8	ca. 5.8
212	ca. 3.8	ca. 3.8
434	22.3	22.3

effort was made to get the most accurate possible data. Nevertheless, in most cases they seem to be correct to within two per cent of the standard, (444), peak. Relative reflection F -values calculated in the usual way through the expression

$$F_{hkl}^2 = \frac{J \times \sin^2 \theta \cos \theta}{j \times (1 + \cos^2 2\theta)}$$

are listed in column (4) of Table III.

The approximate structure of urea has been determined from Laue and spectral photographs¹⁾ The unit tetragonal prism with $a_0 = 5.73 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.77 \text{ \AA}$ contains two molecules. The space group is $4d-3 (V_d^3)$ with oxygen and carbon atoms²⁾ at $(c) 0\frac{1}{2}v; \frac{1}{2}0\bar{v}$ and with nitrogen atoms at $(e) u, \frac{1}{2}-u, \bar{t}; \frac{1}{2}-u, \bar{u}, \bar{t}; \bar{u}, u+\frac{1}{2}, \bar{t}; u+\frac{1}{2}, u, \bar{t}$. Carbon and oxygen have the approximate parameters $v_c = 0.32 \pm 0.02$, $v_o = 0.57 \pm 0.03$; the positions of the nitrogen atoms are $u_N = 0.43 \pm 0.04$ and $t_N = 0.20 \pm 0.02$.

Relative reflection F -values have been calculated for many sets of parameters in the neighborhood of these atomic positions. A limit to the significance of comparisons between them and the observed reflection F 's is set by the accuracy with which the atomic F -curves are known.

1) S. B. Hendricks, op.cit. 2) R. W. G. Wyckoff, An Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups (Second Edition), Washington, 1930. p. 74.

No determinations have ever been made of carbon, oxygen or nitrogen atoms with nickel or any other radiation longer than that of molybdenum. All of the atoms in question have critical absorption frequencies so far removed from the wave lengths used, however, that whatever their absolute values, they may be expected to vary with wave length in much the same fashion. It is probably not far from correct, therefore,

Table II.
Atomic F -values used in Calculating Structure Factors.

$\sin \theta/\lambda$	Carbon	Oxygen	NH_2	"New" Carbon
0.000	6.00	8.00	9.00	6.00
.040	5.75	7.80	8.95	5.75
.080	5.40	7.45	8.70	5.40
.140	5.15	7.10	8.35	5.05
.140	4.90	6.65	7.90	4.65
.170	4.60	6.05	7.30	4.25
.200	4.35	5.45	5.85	3.85
.230	4.05	4.75	4.60	3.45
.260	3.75	4.30	3.80	3.05
.290	3.35	3.90	3.25	2.65
.320	3.00	3.50	2.75	2.20

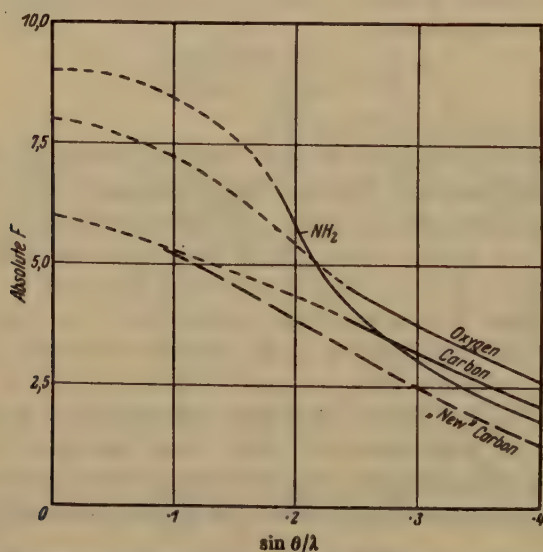


Fig. 3. The F -curves for carbon, oxygen and NH_2 that have been used. Extrapolated portions are shown as dotted lines. The arbitrary "new" curve for carbon appears as a dashed line.

to use the scattering powers for molybdenum rays and to make comparisons against NaCl for absolute standardization. Scattering powers for the molybdenum $K\text{-}\alpha$ doublet have been determined for carbon in the diamond¹), for ammonium²) in NH_4Cl and for oxygen³) in several oxides. These F -curves have been used and extrapolated to $\sin \theta = 0$ with values for carbon, oxygen and nitrogen equal to six, eight and nine respectively (Table II; Fig. 2). Relative F -values of measured reflections for typical atomic positions are recorded in Table III. The parameter u for nitrogen can be fixed independently of the others by considering planes with the indices ($hk0$). If this is done, it is apparent that agreement between observed and calculated F 's can be achieved only if $u = \text{ca. } 0.14$ [cf. for example columns (2) and (3) of Table III].

Table III.

A Comparison between Observed and Calculated Relative Reflection F 's.Calculated Relative F 's

Plane	(1) Observed Relative F	(2) [$u = .13, v = .35$ $w = .58, t = .17$]	(3) [$u = .14, v = .35$ $w = .58, t = .17$]	(4) [$u = .14, v = .32$ $w = .56, t = .17$]
004	absent	0.407	0.097	0.064
110	1.643	1.654	1.445	1.452
101	—	.862	.729	.844
111	[.711]	[.711]	[.711]	[.711]
200	.701	.842	.597	.618
210	.701	.743	.698	.746
201	.547	.638	.627	.644
002	.392	.346	.312	.351
211	.288	.292	.269	.285
102	.494	.466	.392	.400
112	.366	.320	.316	.330
220	.602	.703	.654	.671
221	.622	.544	.632	.630
202	< .245	.408	.436	.409
120	< .247	.334	.285	.292
301	ca. .327	.307	.324	.272
212	ca. .492	.215	.211	.221
121	.480	.616	.551	.540

1) M. Ponte, *Phil. Mag.* **3**, 495. 1927; A. H. Armstrong, *Physic. Rev.* **34**, 1415 1929. 2) R. W. G. Wyckoff and A. H. Armstrong, *Z. Krist.* **72**, 319. 1929.

3) R. W. G. Wyckoff and A. H. Armstrong, *Z. Krist.* **72**, 433. 1930; R. W. G. Wyckoff, *Physic. Rev.* **35**, 583. 1930; cf. also W. L. Bragg and J. West, *Z. Krist.* **69**, 118. 1928.

Table III (continued).

(5) [$u=.14, v=.32$ $w=.56, t=.48$]	(6) [$u=.14, v=.33$ $w=.57, t=.48$]	(7) [$u=.14, v=.32$ $w=.58, t=.47$]	(8) [$u=.14, v=.32$ New C -curve $w=.58, t=.47$]	(9) [$u=.14, v=.32$ New C -curve $w=.57, t=.47$]
0.482	0.439	0.034	0.035	0.051
1.392	1.384	4.484	4.482	4.467
.831	.786	.800	.789	.840
[.744]	[.744]	[.744]	[.744]	[.744]
.588	.584	.625	.603	.596
.687	.683	.734	.737	.729
.577	.582	.600	.589	.595
.446	.447	.438	.444	.367
.243	.236	.283	.285	.282
.354	.358	.445	.510	.477
.298	.297	.360	.352	.337
.644	.640	.685	.643	.636
.645	.626	.630	.621	.621
.444	.443	.049	.085	.117
.284	.279	.299	.245	.242
.273	.296	.313	.367	.345
.243	.243	.216	.223	.217
.506	.509	.549	.516	.519

All atomic positions near those found from the Laue photographs provide rough qualitative agreement with the observed F 's. In most cases, however, the F 's of one or more planes depart widely from observation. The best quantitative agreement seems to be in the neighborhood of $u=0.14$, $v=0.32$, $w=0.57$, $t=0.47$ (column 7). It should be noted that even a qualitative parallelism between calculated and observed relative F 's is impossible if equal scattering powers are assumed for the atoms concerned or if atomic positions are selected which lie appreciably outside the region fixed by the Laue comparisons.

At least some of the failure to get a more perfect fit than column (7) provides is undoubtedly due to inaccuracies in the F -curves used. For one thing, it is improbable that the scattering power for NH_2 falls at any point below that of carbon. It is furthermore likely that the scattering of carbon in the diamond, with its well known small atomic heat motions, should be considerably greater than that of carbon in an organic molecule. A new and more or less arbitrary F -curve for carbon has therefore been drawn and reflection F 's calculated with its aid for several atomic positions. Points on this curve are listed in the last column of Table II (Fig. 2). As Table III indicates, the reflection F 's

for $u = 0.14$, $v = 0.32$, $w = 0.57 - 0.58$, $t = 0.17$ are in improved and fairly satisfactory accord with experiment. It has seemed improbable that any real significance could be attached at this time to attempts to get still better agreement by adjusting either the F -curves or the atomic positions.

Absolute reflection F 's have been found from comparisons of the intensities of (220) of NaCl and (111) of urea. A series of several determinations gave $I(111, \text{urea}) : I(220, \text{NaCl}) = 211 : 400$. Urea samples from one German and two American sources were compared. The (111) reflections from the three preparations were the same within about seven per cent. The mass absorption coefficient of urea for $\text{NiK-}\alpha$ radiation, as estimated by the method of Jönsson¹), is $\mu/\rho = 10.49$. If $\rho = 1.335$, $\mu(\text{urea}) = 14.00$. The absorption coefficient of NaCl for $\text{NiK-}\alpha$ is $\mu/\rho = 90.84$ as computed from Jönsson's data. If $\rho = 2.16$, $\mu(\text{NaCl}) = 196.21$. The ratio of the squares of the numbers of NaCl and of urea molecules per cu. cm. is $n^2(\text{NaCl}) : n^2(\text{urea}) = 2.978 : 1$. Introducing these quantities into the usual expression

$$\begin{aligned} \frac{F^2(111, \text{urea})}{F^2(220, \text{NaCl})} &= \frac{j(220, \text{NaCl})}{j(111, \text{urea})} \times \frac{\left(\frac{\sin^2 \theta \cos \theta}{1 + \cos^2 2\theta} \right)_{111, \text{urea}}}{\left(\frac{\sin^2 \theta \cos \theta}{1 + \cos^2 2\theta} \right)_{220, \text{NaCl}}} \\ &\quad \times \frac{\mu(\text{urea})}{\mu(\text{NaCl})} \times \frac{n^2(\text{NaCl})}{n^2(\text{urea})} \times \frac{J(\text{urea})}{J(\text{NaCl})} \\ &= \frac{12 \times 0.04078 \times 14.00 \times 2.902 \times 2.11}{8 \times 0.11005 \times 196.21} \\ &= 0.24323. \end{aligned}$$

From this $\frac{F(111, \text{urea})}{F(220, \text{NaCl})} = 0.4932$.

If it is assumed that $F(220, \text{NaCl})$ is the same for $\text{NiK-}\alpha$ as for $\text{MoK-}\alpha$ and equal to 15.62, $F(111, \text{urea}) = 7.70$ per molecule of $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Since structure factors are ordinarily computed for the unit cell which in this case contains two molecules, the reflection $F(111)$ per cell will be 15.44. The calculated $F(111)$'s for the atomic arrangements of Table III are recorded in Table IV. They are invariably higher than observation.

1) Upsala Univ. Årsskr. 4928.

2) This seems approximately correct since urea and air would be expected to have about the same coefficients and μ/ρ of air for $\text{NiK-}\alpha$ has been determined to be 40.5 (G. W. C. Kaye, X-rays, Fourth Edition, p. 439. London 1923).

Table IV.
Observed and Calculated Absolute $F(111)$.

Arrangement	$F(111)$	Arrangement	$F(111)$
(3)	16.85	(6)	19.09
(3)	18.67	(7)	17.84
(4)	18.49	(8)	17.68
(5)	18.98	(9)	17.87
		Observed	15.44

The arrangement numbers of this table refer to corresponding columns in Table III.

The "anomalous" (222) reflection¹⁾ of the diamond indicates that some of its electrons may, under suitable conditions, give rise to appreciable reflections which are probably not to be associated with atomic centers. In such an organic compound as urea it might be expected that similarly bound electrons of the nitrogen and oxygen, as well as of the carbon, atoms would be potential sources of "anomalous" effects and would result in atomic scattering powers lower than those determined from ionic salts. No "anomalous" reflections were found, but it may well be that part of the reduced scattering powers of the atoms in urea are to be ascribed to the "homopolar" bonds with which the atoms of its molecules are held together. It is because of this lower scale of absolute F -values that relative reflection F 's have been used in comparing atomic positions.

Conclusions.

Many of the powder reflections from urea can be measured with an accuracy greater than that of our knowledge of the atomic scattering powers involved. When combined with the best available estimates of atomic F -values, these intensities nevertheless give satisfactory quantitative agreement with the predictions of a reasonable atomic arrangement. The best fit between experiment and calculation was given by the atomic positions $u_N = 0.14$, $v_N = 0.32$, $w_O = 0.57 - 0.58$, $t_N = 0.17$. The observed reflection angles lead to a cell having $a_0 = 5.670$ Å, $c_0 = 4.726$ Å, though no effort has been made to fix these dimensions with especial accuracy.

¹⁾ W. H. Bragg, Proc. Phys. Soc. London **33**, 304, 1921; W. Ehrenberg, P. P. Ewald and H. Mark, Z. Krist. **66**, 547, 1923.

It would thus appear that the available methods of powder spectrometry offer a useful and practical way of investigating the structures of simple organic crystals. This usefulness is enhanced by the special difficulties that would be encountered with these substances in making the estimates of crystal perfection needed for single-crystal spectrometry. Even using the present imperfect knowledge of the scattering powers of the light atoms involved, atomic positions can be fixed with an accuracy which is certainly as good and apparently somewhat better than that provided by Laue and spectral photographic comparisons involving more complicated planes.

Rockefeller Institute for Medical Research,
New York, N. Y.

Received May 24th, 1930.

36. Die kubische Hochtemperaturstruktur einiger Perchlorate¹⁾.

Von

H. Braekken in Trondhjem und L. Harang in Tromsø.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Perchlorate der Alkalimetalle *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* und *NH₄* bilden eine isodimorphe Reihe. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur rhombisch²⁾, gehen aber bei höherer Temperatur in eine kubische Modifikation über³⁾. Die Struktur der rhombischen Kristallart von *NaClO₄* ist vor kurzem durch W. H. Zachariasen festgelegt worden⁴⁾. Lithiumperchlorat kristallisiert nur wasserhaltig und zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne regulär zu werden. Zu obenstehender Reihe gehören noch die Perchlorate von Thallium und Silber; letzteres ist indessen nur bei höherer Temperatur untersucht worden.

Die Umwandlung der rhombischen in die kubische Kristallart erfolgt bei Temperaturen zwischen 450 und 340° C. In Tabelle 1 sind die Umwandlungstemperaturen und die nur ziemlich ungenau bekannten Zersetzungstemperaturen angegeben.

Tabelle 1.

	Umwandlungs- temperatur C	Zersetzungs- temperatur C
<i>NaClO₄</i>	308°	480°
<i>KClO₄</i>	299,5	400
<i>RbClO₄</i>	279	} Bei schwacher Rotglut
<i>CsClO₄</i>	249	
<i>NH₄ClO₄</i>	240	240
<i>AgClO₄</i>	455	
<i>TlClO₄</i>	266	300

1) »Da die Arbeit von H. Braekken und L. Harang unmittelbar nach derjenigen von K. Herrmann und W. Ilge eingegangen ist, und zudem die Überlegungen bei der Parameterbestimmung in den beiden Arbeiten nicht in allen Teilen dieselben sind, bringen wir beide Arbeiten, trotz ihrer im Resultat vorhandenen Übereinstimmung in extenso zum Abdruck. Der Herausgeber.«

2) P. Groth, Chemische Krystallographie, II, 463.

3) Vorländer und Kaascht, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 4457 1923.

4) W. H. Zachariasen, Z. Krist. 73 II, 444—446. 1930.

$KClO_4$ p. a und NH_4ClO_4 p. a wurden von Merck bezogen. Die Herstellung der übrigen Präparate wurde in liebenswürdigster Weise von Herrn Ing. K. Kristoffersen besorgt.

$NaClO_4$: wurde erhalten durch Sättigen von Na_2CO_3 mit $HClO_4$ und Eindampfen, kristallisiert mit 4 Mol. H_2O , das bei Erhitzen auf $50^\circ C$ abgegeben wird.

$RbClO_4$: durch Eindampfen von $RbCl$ mit $HClO_4$. Abwaschen mit H_2O und Alkohol.

$CsClO_4$: in derselben Weise.

$AgClO_4$: durch Auflösen von AgO_2 in $HClO_4$ und Eindampfen.

$TlClO_4$: durch Auflösen von metallischem Tl in $HClO_4$. Eindampfen und Abwaschen mit Alkohol.

Die Röntgenaufnahmen bei höherer Temperatur wurden mit einer heizbaren Kamera ausgeführt. Die Konstruktion der Kamera war etwa dieselbe, wie die von W. M. Cohn angegebene¹⁾, indem eine Heizspirale in einfachster Weise in eine alte Drehkristallkamera eingebaut wurde. Die Temperaturkurve der Kamera wurde durch die Schmelzpunkte von Sn , Tl und Zn festgelegt. Es konnte sodann durch Regelung des Heizstromes leicht auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden. Zur Kontrolle während des Betriebes war noch ein Thermoelement in die Heizspirale eingeführt.

Die Kamera wurde in üblicher Weise mittels Steinsalzaufnahmen geeicht. Da es nur von geringem Interesse schien, wurde keine Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten unternommen. Die Genauigkeit der angegebenen Werte dürfte etwa $\pm 0,01 - 0,02 \text{ \AA}$ betragen.

Sämtliche untersuchten Perchlorate zeigen bei der höheren Temperatur recht geringes Reflexionsvermögen, was vielleicht von der Temperaturbewegung herrührt. Dieselbe dürfte auch die Ursache des starken Intensitätsabfalles der äußeren Reflexe sein. Die Auswertung der Aufnahmen ist in den Tabellen 2—8 enthalten.

Tabelle 2.

Cr-K α . $NaClO_4$. $344^\circ C$.

Int.	$\sin^2 \varphi$	hkl	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	
			α	β
s.	0,0644	444	0,02603	0,02447
m.	0784	444		
sm.	0866	200		0,02165

1) Z. Physik. 50, 423. 4923.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Int.	$\sin^2 \varphi$	hkl	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	
			α	β
st.	0,1044	200	0,02603	
m.	2088	220	02640	
s.	3132	222	02640	
ss.	4452	400	02595	
sm.	5474	420	02586	
sm.	6240	422	02600	
ss.	9378	600	02605	

$$\sin^2 \varphi = 0,02604 \cdot \Sigma h^2$$

$$a = 7,08 \pm 0,02 \text{ \AA.}$$

Tabelle 3.

Cr-K α . KClO₄. 310° C.

Int.	$\sin^2 \varphi$	hkl	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	
			α	β
ss.	0,0708	444	0,02360	
s.	0766	200		0,01940
st.	0934	200	02328	
sss.	4535	220		01949
m.	1862	220	02328	
sss.	2318	222		01931
sss. (?)	2533	344 (?)	02305	
s.	2794	222	02326	
s.	4644	420	02322	
s.	5572	422	02324	
ss.	7427	440	02324	
s.	8344	600	02317	
ss.	9278	620	02320	

$$\sin^2 \varphi = 0,02324 \cdot \Sigma h^2$$

$$a = 7,50 \pm 0,02 \text{ \AA.}$$

Tabelle 4.
Cr-K α . $RbClO_4$. 300° C.

Int.	$\sin^2 \varphi$	$\frac{1}{2}kl$	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	
			α	β
s.	0,0734	200		0,04828
st.	0888	200	0,02207	
s.	4468	220		04832
st.	4766	220	02207	
ss.	2046	344		04833
ss.	2220	222		04850
m.	2426	344	02205	
m.	2649	222	02207	
sss.	3542	400	02495	
sss.	2643	420		04822
ss.	4490	334	02205	
m.	4402	420	02204	
m.	5275	422	02498	
sss.	5944	333	02490	
sss.	6554	600		04821
ss.	7044	440	02200	
s.	7896	600	02499	
s.	8758	620	02490	
ss.	9645	622	02493	

$$\sin^2 \varphi = 0,02203 \cdot \Sigma h^2$$

$$a = 7,70 \pm 0,01 \text{ \AA.}$$

Tabelle 5.
Cr-K α . $CsClO_4$. 230° C.

Int.	$\sin^2 \varphi$	hkl	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	
			α	β
s.	0,0682	200		0,04703
st.	0826	200	0,02065	
s.	4379	220		04724
st.	4654	220	02064	
ss.	4878	344		04707
ss.	2032	222		04693
m.	2258	344	02053	
m.	2465	222	02054	
sss.	3256	400	02035	
ss.	3364	420		04684
ss.	3893	334	02049	
m.	4087	420	02044	

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Int.	$\sin^2 \varphi$	hkl	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	
			α	β
m.	0,4903	422	0,02048	
s.	5540	333	02041	
ss.	6496	440	02030	
s.	7150	531	02043	
sm.	7239	600	02036	

$$\sin^2 \varphi = 0,02049 \cdot \Sigma h^2$$

$$\alpha = 7,98 \pm 0,02 \text{ \AA.}$$

Tabelle 6.

Cr-K α . NH_4ClO_4 . 243° C.

Int.	$\sin^2 \varphi$	hkl	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	
			α	β
s.	0,0548	411		0,04827
st.	0669	411	0,02230	
s.	0737	200		01842
st.	0888	200	02220	
ss.	1469	220		01838
m.	1790	220	02237	
s.	2674	222	02228	
ss.	4211	331	02216	
s.	4437	420	02219	
s.	5317	422	02215	
ss.	6440	333	02220	
s.	7753	531	02218	
s.	7973	600	02214	
ss.	8872	620	02213	

$$\sin^2 \varphi = 0,02220 \cdot \Sigma h^2$$

$$\alpha = 7,67 \pm 0,02 \text{ \AA.}$$

Tabelle 7.

Cr-K α . AgClO_4 . 460° C.

Int.	$\sin^2 \varphi$	hkl	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	
			α	β
ss.	0,0806	411	0,02687	
ss.	0882	200		0,02205
st.	1082	200	02705	

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Int.	$\sin^2 \varphi$	hkl	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	
			α	β
ss.	0,1763	220		0,02204
st.	2185	220	0,02669	
ss.	2432	311		02202
sss.	2649	222		02207
m.	2927	311	02664	
sm.	3205	222	02671	
ss.	4256	400	02660	
ss.	4401	420		02201
s.	5054	331	02660	
stm.	5323	420	02662	
stm.	6384	422	02652	
sss.	7193	333	02664	
ss.	8499	440	02656	
ss.	9304	531	02657	
stst.	9562	600	02656	

$$\sin^2 \varphi = 0,02662 \cdot \Sigma h^2$$

$$\alpha = 7,00 \pm 0,01 \text{ \AA.}$$

Tabelle 8.

Cr-K α . $TlClO_4$. 280° C.

Int.	$\sin^2 \varphi$	hkl	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	
			α	β
ss.	0,0347	111		0,01824
sm.	0663	111	0,02210	
s.	0728	200		01821
st.	0883	200	02205	
s.	1462	220		01827
st.	1758	220	02198	
s.	2003	311		01821
s.	2186	222		01822
st.	2423	311	02203	
m.	2647	222	02206	
ss.	3542	400	02195	
ss.	2646	420		01823
m.	4163	331	02194	
st.	4392	420	02196	
sss.	4944	333		01820
stm.	5261	422	02192	
m.	5921	333	02193	

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Int.	$\sin^2 \varphi$	hkl	$\frac{\sin^2 \varphi}{\Sigma h^2}$	
			α	β
s.	0,7017	440	0,02193	
s.	7679	531	02194	
s.	7891	600	02192	
ss.	8744	620	02186	

$$\sin^2 \varphi = 0,02200 \cdot \Sigma h^2$$

$$\alpha = 7,70 \pm 0,01 \text{ \AA.}$$

Die gemessenen Gitterkonstanten sind in Tabelle 9 zusammengestellt:

Tabelle 9.

	Gitterkonstanten in \AA	Berechnete Dichte	Temperatur in C
<i>NaClO₄</i>	$7,08 \pm 0,02$	2,26	244°
<i>KClO₄</i>	$7,50 \pm 0,02$	2,15	310
<i>RbClO₄</i>	$7,70 \pm 0,01$	2,66	300
<i>CsClO₄</i>	$7,93 \pm 0,02$	3,00	230
<i>NH₄ClO₄</i>	$7,67 \pm 0,02$	4,71	243
<i>AgClO₄</i>	$7,00 \pm 0,01$	3,96	160
<i>TlClO₄</i>	$7,70 \pm 0,01$	4,37	280

Wenn man annimmt, daß die Dichte der kubischen Modifikation nicht sehr viel von derjenigen der rhombischen abweicht, erhält man folgende Werte für die Molekülzahl der Basis:

$$\left. \begin{array}{ll} KClO_4 : \varrho = 2,52 & \chi = 4,7 \\ RbClO_4 : \varrho = 2,9 & \chi = 4,35 \\ CsClO_4 : \varrho = 3,33 & \chi = 4,44 \\ TlClO_4 : \varrho = 4,89 & \chi = 4,47 \\ NH_4ClO_4 : \varrho = 4,95 & \chi = 4,57 \end{array} \right\} \sim 4,5.$$

Da die thermische Ausdehnung nicht berücksichtigt wurde, wird die Berechnung wahrscheinlich eine zu große Zahl geben. Wir nehmen deshalb an, daß die Basis 4 Moleküle *MClO₄* enthält. Die unter dieser Annahme berechneten Dichten sind in Tabelle 9 angegeben.

Daß diese Molekülzahl tatsächlich die richtige ist, wird auch durch die beobachteten Auslöschungen bestätigt. Sämtliche Aufnahmen zeigen nur Reflexe mit ungemischten Indizes:

$$(hkl) \left. \begin{array}{l} h + k \\ k + l \end{array} \right\} = n \cdot 2.$$

Die Struktur ist somit flächenzentriert. Folgende Raumgruppen sind dann möglich¹⁾:

$$T_2^2, T_h^3, T_h^4, T_d^2, T_d^5, O^3, O^4, O_h^5 - O_h^8.$$

Von diesen können sämtliche, mit Ausnahme von T_2^2 und T_d^2 , direkt ausgeschlossen werden, weil die vorhandenen Punktlagen nicht imstande sind, vier Moleküle $MClO_4$ aufzunehmen.

In den beiden noch möglichen Raumgruppen erhalten die Atome dieselben Lagen²⁾:

$$Cl \text{ in } (4b): [0\ 0\ 0] \text{ f\AA}$$

$$\text{Metall in } (4c): [\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}] \text{ f\AA}$$

$$O \text{ in } (16a): \begin{bmatrix} uuu; uuu \\ uuu; uuu \end{bmatrix} \text{ f\AA}$$

Die Intensitätsberechnungen zeigen, daß diese Lagen richtig sind. Die Struktur gehört somit der Raumgruppe T_2^d an mit holodrischer Lauesymmetrie.

Bei der Intensitätsberechnung wurde die gewöhnliche Formel verwendet

$$J \sim \frac{F^2}{\sum h^2} \cdot \nu.$$

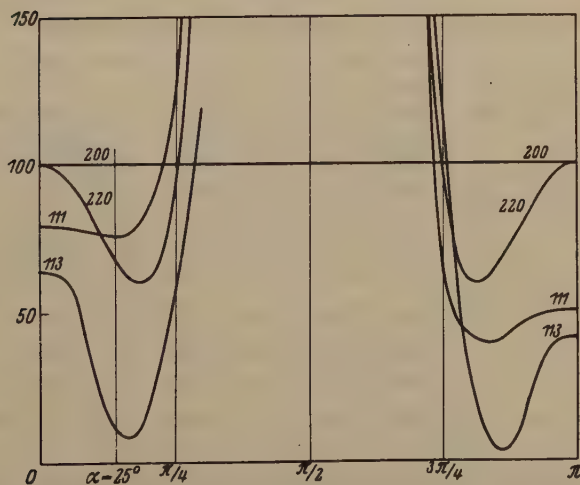


Fig. 1.

1) H. Mark, »Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik«. S. 474 ff.

2) Wyck off, »Analyt. Expression of the Results of the Theory of Space-Groups«. S. 128.

Das Streuvermögen der Atome wurde nach dem Atommodell von Thomas¹⁾ berechnet.

Um einen Anhaltspunkt für die Berechnungen zu haben, wurde der Parameter angenähert graphisch bestimmt, indem die berechneten Intensitäten einiger Linien als Funktion des Parameters aufgezeichnet wurden. Solche Parameterkurven wurden für sämtliche Perchlorate gezeichnet und zwar mit dem übereinstimmenden Ergebnis

$$u \sim 0,05$$

$$\alpha = 2\pi \bar{u} \sim 30^\circ.$$

Fig. 4 zeigt die Parameterkurven einiger Reflexe für NaClO_4 .

Um den Einfluß des etwaigen Ladungszustandes der Atome festzustellen, wurde die Intensitätsberechnung bei NaClO_4 für die beiden extremen Fälle

Atomgitter: $\text{Na}^0\text{Cl}^0\text{O}_4^0$

Ionengitter: $\text{Na}^{+1}\text{Cl}^{+7}\text{O}^{-2}$

durchgeführt. Tabelle 10 enthält die Ergebnisse dieser Berechnungen.

Tabelle 10.

hkl	Beobachtete Intensitäten		Berechnete Intensitäten							
			Atomgitter				Ionengitter			
			20°	25°	30°	35°	20°	25°	30°	35°
444	m.	50	83	83	83	88	70,6	70,4	69	72
200	st.	100	100	100	100	100	100	100	100	100
220	m.	50	55	50,6	47,2	47,7	56,7	52,5	52	50
443	—	—	9,95	5,4	3,4	4,4	8,8	3,4	3,8	8,2
222	s.	12	15	15,5	18,0	19,5	16,7	16,6	21	19,6
400	sss.	3	2,4	2,9	1,3	0,4	5,0	3,0	1,3	0,8
331	—	—	2,0	2,0	3,4	5,4	2,0	2,3	4,1	6,7
420	s.	15	11,8	9,4	8,4	10,8	13,0	10,4	9,5	12,4
422	s.	15	9,0	9,3	11,0	14,4	10,3	11,0	13,6	18,1
544	}	—	0,8	1,8	3,2	3,7	1,1	2,1	3,2	4,4
333										
440										
531	—	—	2,3	2,8	4,6	8,9	2,8	3,4	3,5	11,7
534	—	—	0,6	0,7	0,9	2,2	0,7	0,9	1,2	2,8
600	}	s.	10	5,0	5,9	7,0	10,2	5,7	7,5	10,5
442										

Die Unterschiede zwischen den beiden Fällen sind sehr gering und werden natürlich bei den schwereren Metallatomen noch kleiner sein. Die vorhandenen Intensitätsbeobachtungen erlauben deshalb nichts über den Ladungszustand der Atome auszusagen. Es ist aber wohl sehr un-

4) W. L. Bragg and J. West, Z. Krist. **69**, 435. 1928.

wahrscheinlich, daß die einzelnen Atome in (ClO_4) wirklich ionisiert sind. Wir haben deshalb bei den weiteren Berechnungen einfach mit Atomgittern gerechnet.

Die Berechnungen bestätigen die nach dem graphischen Verfahren gefundenen Parameterwerte. Es erwies sich indessen als unmöglich, die Parameterwerte genau zu bestimmen. Das zeigt sich sehr deutlich in Tabelle 10. Bei einer Parameteränderung von 20 auf 30° sind die relativen Intensitätsverhältnisse fast unverändert. Die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten dürfte bei etwa $\alpha \sim 25^\circ$ liegen. Die übrigen Perchlorate scheinen etwas höhere Parameterwerte zu haben. In Tabelle 11 sind beobachtete und berechnete Intensitäten für sämtliche Perchlorate zusammengestellt.

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten ist ziemlich gut. Bei der Berechnung von NH_4ClO_4 wurde für (NH_4) dieselbe F -Kurve wie für Na verwendet. Es ist aber wohl wahrscheinlich, daß die Kurve für (NH_4) einen stärkeren Abfall haben sollte; dies zeigt sich auch in der weniger guten Übereinstimmung bei größeren Reflexionswinkeln.

Tabelle 11.

Beobachtete und berechnete Intensitäten.

	$NaClO_4$ $\alpha \sim 25^\circ$		$KClO_4$ $\alpha \sim 35^\circ$		$RbClO_4$ $\alpha \sim 35^\circ$		$CsClO_4$ $\alpha \sim 35^\circ$	
	Intensität		Intensität		Intensität		Intensität	
	Beob.	Berechn.	Beob.	Berechn.	Beob.	Berechn.	Beob.	Berechn.
111	m.	83	ss.	33	—	2	—	42
200	st.	100	st.	100	st.	100	st.	100
220	m.	51	m.	52	st.	64	st.	66
113	—	5	sss.	8	m.	22	m.	35
222	s.	16	s.	29	m.	25	m.	25
400	sss.	3	—	4	sss.	4	sss.	6
331	—	2	—	4	sss.	7	ss.	13
420	s.	9	s.	14	m.	23	m.	29
432	s.	9	s.	16	m.	22	m.	26
511	—	2	—	5	sss.	12	ss.	17
333								
440	—	3	ss.	9	ss.	10	ss.	10
531	—	4	—	0	—	3	ss.	9
600	s.	6	s.	11	s.	15	sm.	18
442								
620	—	—	ss.	5	s.	8	—	—

Tabelle 11a. (Fortgesetzt.)

	NH_4ClO_4 $\alpha \sim 35^\circ$		$AgClO_4$ $\alpha \sim 35^\circ$		$TlClO_4$ $\alpha \sim 35^\circ$	
	Intensität		Intensität		Intensität	
	Beob.	Berechn.	Beob.	Berechn.	Beob.	Berechn.
441	st.	91	ss.	7	m.	85
200	st.	400	st.	400	st.	400
220	m.	50	st.	63	st.	74
413	—	6	m.	29	st.	53
222	s.	21	sm.	24	m.	28
400	—	0	ss.	6	ss.	40
331	ss.	8	s.	11	m.	22
420	s.	11	stm.	26	st.	36
422	s.	16	stm.	23	stm.	30
511	—	4	ss.	13	m.	24
333						
440	ss.	10	ss.	11	s.	13
531	s.	2	ss.	6	s.	17
600	s.	11	st.	16	s.	21
442						
620	ss.	4			ss.	13

In Tabelle 11 wurde für sämtliche Perchlorate, ausgenommen $NaClO_4$, mit demselben Parameterwert gerechnet

$$\alpha \sim 35.$$

Eine genauere Bestimmung würde sicherlich Abweichungen davon geben. In Tabelle 12 sind die wahrscheinlichsten Parameterwerte und die hieraus berechneten Atomabstände innerhalb des ClO_4 -Radikals zusammengestellt. Diese Zahlen können natürlich nur mit allem Vorbehalt angegeben werden. Die Parameterbestimmung ist besonders bei den Perchloraten der schwereren Metallatome ungenau.

Auffallend ist, daß der Parameter mit dem größeren Radius des Metallatoms zunimmt. Nach den allgemeinen Vorstellungen über Polarisation und Kontrapolarisation¹⁾ sollte man eher das entgegengesetzte erwarten, was auch besser mit den gemessenen Gitterkonstanten übereinstimmen würde. Wenn das ClO_4 -Radikal als kugelförmig betrachtet wird, kann der »Radius« desselben aus Gitterkonstante und Radius des Metallatoms berechnet werden. Die so erhaltenen Zahlen sind in der letzten Kolonne von Tabelle 12 angegeben. Die Gitterkonstante steigt mit zunehmendem Radius des Metallatoms von 7,08 Å bei $NaClO_4$ bis 7,98 Å bei $CsClO_4$, ($AgClO_4$ fällt aus der Reihe heraus); der scheinbare

1) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII, Oslo 1926, S. 58 ff.

Tabelle 12.

	Gitter- konstante Å	Radius des Metall- atoms Å	Para- meter °	Abstand Cl—O Å	Abstand O—O Å	Scheinbarer Radius des ClO ₄ -Radikals Å
AgClO ₄	7,00	4,18	35—40	4,18—4,35	4,92—2,20	2,37
NaClO ₄	7,08	0,98	25	0,85	4,89	2,56
KClO ₄	7,50	4,33	35	4,36	2,06	2,42
NH ₄ ClO ₄	7,67	4,43	35	4,29	2,44	2,44
RbClO ₄	7,70	4,49	35—40	4,30—4,48	2,12—2,42	2,36
TlClO ₄	7,70	4,49	35—40	4,30—4,48	2,12—2,42	2,36
CsClO ₄	7,98	4,65	35—40	4,35—4,53	2,30—2,54	2,34

Radius des ClO₄-Radikals sinkt dabei von 2,56 Å auf 2,34 Å; der aus den Intensitäten berechnete Parameterwert steigt aber gleichzeitig von 25 auf 35—40°. Eine Erklärung dieses eigentümlichen Verhältnisses zwischen Parameterwert und scheinbarem Atomradius kann nicht gegeben werden.

W. H. Zachariasen findet für die rhombische Modifikation von NaClO₄:

$$\begin{aligned}\text{Abstand Cl—O} &= 4,56 \text{ Å} \\ \text{„ O—O} &= 2,54 \text{ Å}.\end{aligned}$$

Dieser Wert unterscheidet sich nicht sehr viel von den Abständen, welche wir für RbClO₄ und CsClO₄ gefunden haben. Die Hochtemperaturmodifikation von NaClO₄ zeigt indessen Abstände, welche etwa nur die Hälfte davon betragen. Das ClO₄-Radikal muß somit in diesem Fall in einem ganz anderen Zustand sein. Vielleicht ist die Ursache hierfür in den verschiedenen thermischen Eigenschaften der einzelnen Perchlorate zu suchen. Darauf deutet wohl auch die stufenweise Änderung der Abstandsverhältnisse innerhalb der Perchloratreihe.

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule
in Trondhjem.

Nordlichtobservatorium in Tromsø.

Eingegangen den 12. Juli 1930.

37. Zur röntgenoptischen Gefügeanalyse von Gesteinen.

Von

B. Sander, Innsbruck, und G. Sachs, Berlin-Dahlem.

Mitteilung aus dem mineralogischen Institut der Universität Innsbruck und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung Berlin-Dahlem.

Im ersten Teil der Arbeit werden von B. Sander die Aufgaben und Möglichkeiten der röntgenoptischen Gefügeanalyse von Gesteinen namentlich der Symmetriestimmungen mit den Ergebnissen optischer Gefügeanalyse allgemein konfrontiert und einige praktische Beispiele (Quarzgefüge) erörtert. Im zweiten Teile wird von G. Sachs die Auswertung der Röntgenaufnahmen eines Quarzgefüges nach den für Metallgefüge üblichen Methoden dargestellt und die Besetzung der Lagenkugel mit Flächenpolen für Quarz erstmalig gegeben.

I. Allgemeines (B. Sander).

Von petrographischer Seite wurde der Nachweis weitester Verbreitung geregelter Korngefüge unter den Gesteinen und ihrer Deutbarkeit seit 1914 mit optischen Hilfsmitteln durchgeführt. Eine zusammenfassende Darstellung hiezu (Lit. 1) gestattet, im folgenden manches als kurzen Hinweis auszusprechen, was andernfalls umständlicher zu belegen wäre.

Mit jenem Nachweis und der Anwendbarkeit der Debye-Scherrerschen Methode auf geregelte Kristallitenaggregate war der Wunsch nach röntgenoptischen Analysen geregelter Gesteine selbstverständlich und ist mehrfach ausgesprochen worden. Seine Erfüllung hing aber im vorliegenden Falle vollkommen von der Bereitwilligkeit Herrn Prof. Sachs' ab, meinen Fragestellungen und Präparaten mit den Röntgenröhren und Erfahrungen des Kaiser Wilhelm-Institutes für Metallforschung (ab Mai 1928) entgegen zu kommen. Nur durch Herrn Prof. Sachs' Mitarbeit hat sich ein konkretes Beispiel geben lassen, da ich über kein Röntgenarium verfüge. Für eine erste Orientierung waren mir ferner einige Aufnahmen von Wert, welche Herr Dr. Sauter am Innsbrucker Medizinischen Zentralröntgeninstitut im Januar 1928 für mich herstellte und im Dezember 1928 einige Aufnahmen durch das Laboratorium der Technischen Hochschule in Darmstadt, welche Herr Prof. Drescher vermittelte.

Die Gesichtspunkte für meine Fragestellung waren folgende:

Röntgenoptischen Gefügeanalysen von Mineralgefügen kommt zunächst ein allgemeiner methodischer Wert zu. Manche dieser Gefüge gestatten

eine optische Analyse, da die Körner so groß sind, daß sie die Einmessung mit dem Fedorow noch gestatten. Und sie gestatten zugleich schon die Röntgenaufnahme, da die Körner so klein sind, daß die Durchstrahlung mäßiger Dicke des Plättchens zu einem brauchbaren Debye-Scherrer-Diagramm führt. Untersucht man solche Gefüge optisch und röntgenoptisch, so können beide Verfahren einander vielfach kontrollieren und ergänzen. Der Röntgenoptiker ist dabei in der Lage, die Besetzung der Lagenkugel mit optisch überhaupt einmeßbaren Daten (z. B. c -Achse Einachsiger) bei Beginn seiner Auswertung bereits zu kennen und damit unter Umständen eine oder mehrere Linien seines Diagramms sicherer zu deuten als etwa der Metallograph oder Erzgefügeforscher. Denn weder Theorie noch Praxis gestatten bisher eine örtlich so genaue optische Einmessung bei undurchsichtigen Körnern wie der Fedorow bei durchsichtigen.

Ich wählte also für die Röntgenanalyse Gesteine von fedorowierbarer Korngröße und mit bereits optisch ermittelter Lagenkugelbesetzung.

Hiebei ist man zunächst beengt durch das enge Intervall, welches zwischen der vom Fedorow geforderten Minimalgröße und der von der Debye-Scherrerschen Methode geforderten Maximalgröße der Körner liegt.

Um dieser Schwierigkeit zu entgehen, schlug ich im Mai 1928 Herrn Sachs vor, das Debye-Scherrer-Diagramm dadurch zu bilden, daß der statistische Effekt nicht von einer genügend viele Körner enthaltenden Dicke des unbewegten Plättchens sondern von einer genügend viele Körner enthaltenden Fläche des Plättchens bei Bewegung des Plättchens streng parallel zu sich selbst geliefert wird. Eine Ausgestaltung dieses durch Sachs heute bereits erprobten Verfahrens hat aus zwei Gründen Bedeutung:

1. Das Verfahren gestattet die Überschreitung der oben genannten Maximalgröße der Körner bei der Röntgenaufnahme. Damit sind alle feinst- bis mittelkörnigen Gesteine der Röntgenanalyse zugänglich.

2. Das Verfahren gestattet die Verwendung desselben Dünnschliffes für die optische und röntgenoptische Analyse, was viele Möglichkeiten der Irrung durch Fehlorientierungen ausschließt und der Röntgenanalyse erst optisch gut bekanntes Material in ganz eindeutiger Orientierung bequem zugänglich macht.

3. Wenn man nach einem mir aus Darmstadt durch Herrn Prof. Drescher zugekommenen Vorschlag Andreß', für welchen mir bereits genügend vollkommene Belegpräparate vorliegen, bei diesem Verfahren des Debye-Scherrer- \rightarrow Flachdiagrammes \leftarrow wie ich es im Gegensatz zum üblichen \leftarrow Tiefdiagramme \rightarrow zu nennen vorschlug (s. Lit. 4), nicht die durchdringenden, sondern die zurückgeworfenen Interferenzen des Primärstrahls auf

die Platte nimmt, so sind damit Anschliffe untersuchbar, was wiederum von größter Bedeutung für den Anwendungsbereich des Verfahrens ist.

Denn nicht nur kommen damit die so bequem und rasch herstellbaren Anschliffe bzw. auch das Absuchen größerer Anschliffe für das Flachdiagramm in Betracht sondern z. B. die geregelten Belege (Harnischmylonite) von Gleitflächen im Gestein.

Solche Gleitflächen sind geologisch mehrdeutig, solange die Gleitgerade auf ihnen nicht festgestellt ist. In häufigen Fällen mehrdeutiger Gleitflächen gestattet die geringe Korngröße des Harnischmylonits keine optische Aufnahme des Gefüges, ja nicht einmal die Herstellung eines Dünnschliffes oder Anschliffes: Wenn es mit Hilfe reflektierter Flachdiagramme gelingt, die Symmetrieebene E eines solchen Harnischmylonites festzustellen, so ist damit die Gleitgerade gegeben: sie ist die Schnittgerade zwischen Harnischfläche und Symmetrieebene E . Die erwähnte Mehrdeutigkeit von Gesteinsgleitflächen ist in Lit. 4 ausführlich behandelt. Die Ableitung von Bewegungsbildern aus mehrdeutigen Gleitflächen ist nicht möglich und damit kann das reflektierte Flachdiagramm von großer Tragweite für Fragen der geologischen und bergbaulichen Tektonik (Ausrichtung von Lagerstätten) werden. Der Weg dahin ist die Beachtung der in Lit. 4 erörterten Möglichkeiten der Regelung auf Gleitflächen und ferner eine erweiterte röntgentechnische Erfahrung an nach solchen Gesichtspunkten gewählten Präparaten.

Nach dem erörterten Stande fällt also der Röntgenanalyse die Aufgabe zu, die Erfahrungen, welche wir an optisch untersuchbaren Gesteinsgefügen gewonnen haben, auch für feinkörnige, optisch nicht analysierbare Gesteine oder nicht einmal präparierbare Harnischmylonite nutzbar zu machen und der Weg hierzu ist durch die Röntgenanalyse auch optisch analysierbarer Gesteine vorgezeichnet, wofür von Herrn Sachs im folgenden ein Beispiel gegeben ist.

Eine weitere ebenfalls in einem Beispiele von Herrn Sachs gelöste Aufgabe der Röntgenanalyse von Gesteinen ist die eindeutige Feststellung der Lage geregelter Gefügekörner, deren Lage optisch nur mehrdeutig festgelegt ist z. B. durch Bestimmung der Lage der optischen Achse Einachsiger aber ohne Bestimmung der Rotationslage um diese Achse. Diese Verhältnisse sind in Lit. 4 in Übersicht gebracht, und es ergibt sich dabei, daß in zahlreichen Fällen die optische Analyse überhaupt nicht dazu führt, die Kornlage genau genug festzulegen, um daraus den Mechanismus der Regelung abzuleiten. Da ferner in Lit. 4 auch gezeigt wurde, daß man bei der Ableitung der Regeln meist nicht von so einfachen Annahmen wie eine Gefügleitfläche und eine Gleitgerade in derselben ausgehen kann, so ergibt sich, daß der endgültige Ausbau

der Gefügekunde geregelter Gesteine unbedingt röntgenoptischer Mitarbeit bedarf.

Erwartet man vom Röntgendiagramm Beiträge zur Mechanik des Einregelungsvorganges, so hat man wenigstens bis zur Anreicherung beträchtlicher Erfahrung Gefüge mit nur einer Mineralart zu verwenden, und auch diese Forderung wurde durch die Wahl der Präparate erfüllt.

Ohne Zweifel besteht die vollkommenste Mitarbeit des Röntgenoptikers an der Gefügeanalyse in der eindeutigen Festlegung der Kristallitenlagen. Diese Mitarbeit ist durch das Debye-Scherrer-Diagramm mit den Erfahrungen der metallographischen Gefügeanalyse in dem eben erörterten Umfange möglich und vielleicht noch besser durch künftige Methoden. Für sehr viele Fälle aber genügt es, wie bereits früher beim Harnischmylonit gesagt wurde, und in Lit. 1 für Tektonite und Sedimente ausführlich erörtert ist, lediglich die Symmetrie des geregelten Gefüges zu bestimmen. Das ist eine Aufgabe, welche sich mit geringeren Anforderungen an das Röntgendiagramm, also entsprechend rascher lösen läßt als die anderen Aufgaben; aber ihre Behandlung erfordert enge Fühlung mit dem heutigen Stand der Gefügekunde der Gesteine. Ihr Anwendungsbereich und ihre Aussichten sollen mit Beispielen nun etwas erörtert werden.

Die wesentliche Anisotropie vieler Korngefüge ist durch statistische Gleichrichtung von Körnerformen (Regeln nach der Korngestalt) und von Daten des inneren Baues (Regeln nach dem Kornbau) rein beschreibend gegeben. Für röntgenoptische Betrachtung fällt alle Regel nach der Korngestalt fort und es ist nur die Regel nach dem Kornbau ersichtlich. Da wir aber heute überblicken (Lit. 1), daß letztere Regel meistens — bei bestimmter »Gefügetracht« der Körner — mit der ersteren mitgegeben ist und außerdem fast immer, wenn auch die erstere Regel fehlt, so bedeutet es eine geringfügige Einschränkung des Anwendungsbereiches röntgenoptischer Gefügeanalyse, wenn sie nur Regeln nach dem Kornbau aufzeigt.

Wenn wir uns damit begnügen, Elemente der Gefügesymmetrie festzustellen, so ist diese Methode auf Gefüge mit Symmetrieelementen beschränkt. Es entfallen also die Gefüge ohne andere Symmetrieelemente als Zentrum für eine solche Methode. Und es ist darauf hinzuweisen, daß solche »trikline« Gefüge, wie in Lit. 1 nachgewiesen ist, eine bedeutende Verbreitung unter den tektonisch durchbewegten und geregelten Gesteinen besitzen. Über alle die ganz vorherrschenden Fälle bilateral-symmetrischer, »monokliner« und die selteneren rhombisch miordersymmetrischer tektonischer Deformationsakte und Regelungen können sich statistisch wahrnehmbar ganz gradweise Züge überlagern, welche die durch

das statistische Diagramm definierte Symmetrie mehr und mehr aufheben und über fastmonokline und fastrhombische Gefüge zu ausgesprochenen triklinen, wenn auch nach Lit. 4 noch sehr gut ableitbaren und typisierbaren Gefügen führen. Die Empfindlichkeit, mit welcher das Debye-Scherrer-Diagramm bei Aufnahme schwach triklinen Gefüge bereits die verundeutlichte Symmetrieebene nicht mehr erkennen läßt, kann erst nach weiteren Erfahrungen eingeschätzt werden; vielleicht auch läßt sich die Technik der Aufnahme etwas dem Umstande anpassen, daß für geologische Fragestellungen eine zu hohe Empfindlichkeit hierin unerwünscht ist. Gilt es doch vor allem die Symmetrieebene *Se* monokliner Deformationsakte auch noch bei wahrnehmbarem Einfluß ungleicher Links- und Rechtsufer des deformierten Bereiches zu erkennen.

Liegt einer der in der Natur allgegenwärtigen monoklinen Deformations- oder Sedimentationsvorgänge mit symmetriegemäßer Gefügebildung vor, so läßt sich am gebildeten Gefüge vor allem die Ebene laminarer Gleitung *E* feststellen; im Falle sich schneidender Gleitflächen eine derselben, für unseren Zweck gleichviel welche. Das ist fast immer ohne weiteres durchführbar. Nicht so leicht und in wichtigen Fällen ohne Röntgenanalyse unmöglich ist es, eine ausgezeichnete Gerade, die Gleitgerade *g*, in *E* oder deren Normale in *E* aufzufinden. Ist aber *E* sichtbar, so wird *E* normal zum Primärstrahl gestellt. Dann liegt *Se* parallel mit dem Primärstrahl und gelangt damit zur Abbildung im Debye-Scherrer-Diagramm. Die Spur von *Se* im Diagramm übertragen auf das gegen das Diagramm unverdrehte Präparat bzw. dessen *E* ist dann die gesuchte Gleitgerade *g*.

Dies ist ein einzelnes aber das geologisch weitaus wichtigste Beispiel grundsätzlicher Anwendbarkeit der Röntgenanalyse.

Allgemein aber ist es nötig, festzustellende Symmetrieelemente bei der Aufnahme mit dem Primärstrahl parallel zu stellen, während wir heute (Lit. 4) vielfach schon an beliebig schiefen Gefügeschnitten und deren optischen Diagrammen Symmetrieelemente bei genügender Übung noch erkennen und durch konstruktive Rotation besser sichtbar und prüfbar machen können.

Die praktische Anwendbarkeit der erörterten Röntgen-Symmetrieaufnahme wird hierdurch unverkennbar eingeschränkt auf Fälle wie den beschriebenen also auf die Verschärfung einer durch sichtbare Symmetriedaten und allgemeine Erfahrungen über Gefügesymmetrie bereits umrißweise gegebenen Einsicht.

Es ergibt sich die Frage, ob für ein gegebenes geregeltes Gefüge dieselben Symmetrieelemente des Gefüges formal erscheinen müssen oder faktisch zu erwarten sind 1. auf einer Lagenkugel (*Lo*), welche die Hauptachsen optisch einachsiger Kristallite verzeichnet, 2. auf einer Lagen-

kugel (Lr), welche die Vorzugslage bestimmter Flächen dieser Kristallitenart verzeichnet, 3. im Debye-Scherrer-Diagramm auf Planfilm (Dr), soferne die Elemente \parallel zum Primärstrahl liegen.

Bzüglich Lo und Lr ergibt sich, daß nicht dieselben Symmetrieelemente erscheinen müssen, wohl aber ist zu erwarten, daß Symmetrieelemente in Lo mit den Symmetrieelementen von Lr verträglich und in diesen enthalten sind. Ein Beispiel gibt Fig. 8, welche im Sonderfalle zeigt, wie in scharf geregelten Gefügen die Symmetrie des Einzelkristalliten, im vorliegenden Falle Quarz, als statistische Symmetrie auf das Gesamtgefüge übergehen kann. Während Lo Fig. 8 höchstens rhombische Fastsymmetrie erkennen läßt, so dem gegenüber Lr Fig. 8 hexagonale. (Hiezu die spätere Erörterung.)

Wenn die Lagenkugelbesetzung durch (hkl) gegeben ist, und der Winkel zwischen (hkl) und der Hauptachse o des optisch einachsigen Kornes ist $= \angle \alpha$, so können — müssen aber nicht — die o -Achsen Kreise mit der Öffnung α zwischen 0° und 90° um das Lot auf (hkl) auf der Lagenkugel besetzen. Ein (hkl) -Maximum ist also entweder 1. gleichmäßig oder 2. ungleichmäßig umringt vom zugehörigen o -Maximum. Im ersten Falle ist die Symmetrie für die (hkl) -Besetzung und für die o -Besetzung der Lagenkugel schon geometrisch, also jedenfalls, dieselbe. Im zweiten Falle trifft das nicht ohne weiteres zu; wenn aber die Ungleichmäßigkeit der Umringung denselben Vektoren symmetriegemäß erzeugt ist, wie die Lo selbst, so ist Symmetrieverträglichkeit zwischen Lo und der (hkl) -Lagenkugel faktisch zu erwarten. Dasselbe ergibt sich, wenn man von einer gegebenen Lo ausgeht und die geometrischen Örter der mit Lo vereinbaren (hkl) -Besetzungen beachtet. Aber wie schon das oben gegebene Beispiel lehrt, kann die Symmetrie von Lr höher sein als die von Lo , sodaß unter Umständen (wie im gegebenen Beispiel) gerade die hohe Symmetrie des mit Lo symmetrieverträglichen Lr eine Erkennung der wichtigen Symmetrieebene der Deformation unmöglich machen kann.

Wie verhält es sich nun mit Dr . In Dr kommen einzelne Interferenzkreise zu Worte: J zugeordnet (hkl) , J' zugeordnet $(h'k'l')$ usw. Diese Interferenzkreise sind unterbrochen bzw. ungleich-intensiv. Die Verteilung der Intensität auf einem bestimmten einzelnen Interferenzkreis J , J' und damit die ablesbare Symmetrie eines bestimmten einzelnen Interferenzkreises, ist der Lagenkugelbesetzung Lr , Lr' usw. für (hkl) , $(h'k'l')$ usw. zugeordnet, und es können jene Symmetrieelemente von Lr , Lr' usw. aus J , J' ablesbar sein, welche mit dem Primärstrahl \parallel und mit hin auf dem Planfilm \perp stehen. Da nun das ganze Röntgendiagramm ein Gebilde aus konzentrischen unterbrochenen Kreisen J , J' usw. ist,

so kann man folgende zwei Wege gehen, wenn man aus der Symmetrie des Röntgendiagrammes auf die Symmetrie des Gefüges schließen will:

1. Man beachtet vor allem die Symmetrie von J , J' usw. einzeln. Dann ist sicher, daß die Symmetrieelemente von J [zu (hkl)] in der Lagenkugel Lr zu (hkl) vorhanden sind. Hat J keine Symmetrieelemente, so kann trotzdem Lr deren haben. Ferner kann J Symmetrieelemente haben, welche wegen der schon oben erörterten Beziehungen zwischen der Symmetrie von Lo und Lr nicht eindeutig deutbar sind. Man muß (hkl) , den Typus der zu erwartenden Regelung und die Orientierung der Gefügeregelung zum Planfilm kennen, um eindeutige Resultate zu bekommen. Das Verfahren ist mithin zum Studium einer in erster Annäherung schon bekannten Regelung, aber nicht zur Feststellung einer sonst nicht sichtbaren Symmetrie brauchbar. Seine praktische Bedeutung ist durch die Beispiele erwiesen.

2. Man überlegt:

- a) ob die Symmetriedaten des Gesamtbildes Dr also $(J+J'+J''$ usw.) auch Symmetriedaten des Gefüges sind.
- b) ob die Symmetriedaten des Gefüges in Dr zum Ausdruck kommen müssen, wofern sie nur \parallel zum Primärstrahl stehen.

Zu a) Die Symmetriedaten von $J+J'+J''$ usw. sind geliefert von den stärkstbesetzten, für die Regelung durch Korntranslation, nach der Korngestalt und nach Wachstumsrichtungen entscheidenden und bei solchen Vorgängen direkt eingeregelten Kristallflächen. Hienach ist die Frage um so eher zu bejahen, je mehr Interferenzkreise das Röntgendiagramm Dr enthält. Ja es könnte sogar die Aufnahme mit kontinuierlichem Röntgenlicht ein Optimum in dieser Hinsicht ergeben.

Zu b) Symmetriedaten des Gefüges müssen in Dr dann zum Ausdruck kommen, wenn es die in Dr deutlich interferierenden Flächen sind, welche im Gefüge geregelt sind und dessen Symmetriedaten bedingen. Das ist wahrscheinlich, da, wie eben erwähnt, im allgemeinen die dichtbesetzten Flächen sowohl in der Regelung jeder Art als bei der Interferenz die Hauptrolle spielen.

Für die Übertragbarkeit solcher Betrachtungsweisen auf Gefüge aus mehreren Kristallarten spricht die durch optische Analysen (Lit. 4) und deduktiv gesicherte Einsicht, daß im weitaus häufigsten Falle die einander homogen durchdringenden Teilgefüge symmetriegemäß zueinander orientiert sind, d. h. soweit es an ihrer Lage zueinander liegt ohne Erniedrigung der Symmetrie für das Gesamtgefüge.

Die Ausdehnung derartiger röntgenoptischer Symmetriebestimmungen auf geregelte Gefüge bindiger und unbindiger Bodenarten, welche sehr

oft der optischen Gefügeanalyse unzugänglich sind, scheint möglich und für manche Fragen der Erdbaumechanik und geologischen Bodenkunde anzustreben.

O. Kratky hat (Z. Krist. **72**, 529. 1930) den derzeitigen Stand der Verwendung von Röntgengoniometern (Weissenberg, Dawson, Kratky) zur Untersuchung von geregelten Kristallitengefügen besprochen. Es ergibt sich die Möglichkeit, durch Dreh-aufnahmen mit Auswahlblenden die Besetzung der Lagenkugel mit einer interessierenden Gitterebene festzustellen, wenn man über ein kugeliges oder zylindrisches Präparat verfügt. Mit der Besetzung der Lagenkugel durch eine interessierende Gitterebene lassen sich die oben umrissenen Fragestellungen an monomikte Mineralgefüge grundsätzlich behandeln, wenn durch den optisch erreichten Stand der Einsicht schon bekannt ist, welche Gitterebenen und Gittergerade durch ihre Funktion als Translations- oder Wachstumsdaten unmittelbar geregelt werden. Ist dies nicht bekannt, so müßte für unsere Interessen das Verfahren nicht nur die Besetzung der Lagenkugel mit (hkl) , $(h'k'l')$, $(h''k''l'')$ der Kristallart liefern, sondern mehr: die statistisch verwaltende eindeutige Lage ohne Drehfreiheit des oder der Repräsentationskristalle für das geregelte Gefüge. Diese wird aber, soweit ich sehe, ebensowenig geliefert wie etwa durch manche optische Einmessungen wie in Lit. 4 ausgeführt ist. Wenn auf der Lagenkugel (hkl) ein Maximum oder mehrere Maxima M M_1 M_2 usw. hat (wie dies meist der Fall ist) und $(h'k'l')$ ebenfalls M' M'_1 M'_2 usw., so besteht die Möglichkeit, daß es nicht dieselben Kristalle sind, welche M und M' liefern. Trifft dieser mögliche Fall zu, so erhalten wir kein genügend eindeutiges Bild der repräsentativen Kristallitenlagen, um von da aus auf die Entstehung und Bedeutung der Regelung überzugehen, was unsere wichtigste Frage ist. Mithin scheint mir dieser Frage gegenüber der Wert des Röntgengoniometers vorläufig begrenzt, wenn es sich nicht, wie erwähnt, um die schon durch optische Vorarbeit in ihrem Verhalten bekannten Minerale handelt.

Ferner stößt die Herstellung von Kügelchen und auch von Zylindern auf Präparationsschwierigkeiten. Ferner ist die Festhaltung von Koordinaten des Handstücks und der Natur am Röntgenpräparat bei Kugelpräparaten, soweit ich sehe, präparativ unmöglich, bei Zylindern allerdings überwindbar schwierig, aber zylindrischen Präparaten haften die von Kratky S. 539, angegebenen Schwierigkeiten der Auswertung an.

Es sollen nun einige der Aufnahmen von Herrn Sachs daraufhin betrachtet werden, ob und wie die Symmetrieelemente \parallel zum Primärstrahl zum Ausdruck kommen. Die optische Gefügeanalyse in Form der Lagenkugelbesetzung durch die Quarzhauptachsen hätte ich vorher durchgeführt. Eingehenderes über den Regelungstypus dieser Gesteine und seine Deutung ist in Lit. 4 zu finden. In der Hauptgleitfläche des Gesteins (ab) liegt die Gleitgerade a ; c ist das Lot auf (ab) ; b steht senkrecht auf a in (ab) und mithin auch senkrecht auf der Deformationsebene (ac) , welche bei monoklinen Tektoniten Symmetrieebene ist.

Es läßt sich dann nach dem derzeitigen Stande der Einsicht in Tektonitgefüge folgendes erwarten, wenn man Plättchen mit senkrechter Inzidenz des Primärstrahls betrachtet, welche nach den Ebenen 1. $(bc) \perp a$, 2. $(ab) \perp c$ und 3. $(ac) \perp b$ geschnitten sind.

Zu 1. (ac) ist als typische Symmetrieebene monokliner Durchbewegung häufig und als solche sichtbar, solange sich nicht die typischen Züge trikliner Gefügesymmetrie — besonders Überlagerung von $b' \perp b$ — allzu geltend machen, was bei statistisch anisotropen, einander homogen durchdringenden Körnerscharen eine Angelegenheit des Grades ist.

Weit seltener als Symmetrieebene vorhanden und öfter aufgehoben — besonders durch um b gegeneinander rotierte Körnerscharen gleicher Regelungsart — ist (ab). Ist (ab) als Symmetrieebene vorhanden, so ergibt sich a als ebenfalls \parallel zum Primärstrahl liegende Digyre, also Digyre des Diagramms.

Es ist also grundsätzlich möglich, Gefüge von trikliner, monokliner und rhombischer Symmetrie voneinander im Schnitt (bc) zu unterscheiden.

Zu 2. Als Symmetrieebene des Diagramms kann sichtbar sein (ac) und (bc); letzterenfalls ist c als Digyre sichtbar. Für die Deutung gilt dasselbe wie für Fall 1., da ja jede zusätzliche Symmetrieebene zu (ac) auch die dritte Symmetrieebene bedingt.

Zu 3. Als Symmetrieebene des Diagramms können sichtbar sein die selteneren Symmetrieebenen (ab) und (bc), ferner b als Digyre.

Als Beispiele dienen nun reine Quarzgefüge, tektonisch dünngeplättet. Der Deformationsakt ist überdauert von der Kristallisation (vorkristalline Deformation); die Gefügekörner sind mechanisch unbeschädigt.

I. Dünngeplätteter Quarztektonit eines Pegmatits (Melibokus). Näheres in Lit. 1 Diagramm 34 und S. 184 ff. Die Lagenkugel für die Quarzhauptachsen (Fig. 1) gesehen in Ebene (bc) $\perp a$ erweist eine für die Anforderungen, welche wir bei Typisierung dieser statistischen Symmetrien zu stellen pflegen, fastrhombische Symmetrie.

Dem gut entsprechend zeigt das mit Primärstrahl \perp (ab), also $\parallel c$ aufgenommene Röntgenbild Fig. 2 die beiden Symmetrieebenen (ac) und (bc). Die nach den einleitenden Erörterungen (ausführliches in Lit. 1) zu Bestimmung der Gleitgeraden a im Bewegungsbilde notwendige Unterscheidung, welche Symmetrieebene (ac) und welche (bc) ist, ergibt sich nicht aus einem Blick auf das Röntgenbild, sondern aus einer auswertenden Betrachtung auf Grund bereits gewonnener allgemeiner Einsichten in die Quarzgefügeregel der Tektonite (Lit. 1). Nach dieser Einsicht liegt der Repräsentationskristall für das Gefüge mit seiner Hauptachse schematisch entweder in a des Gefüges oder wenigstens in Ebene (ac). Es müßte also die Verstärkung des Interferenzkreises für (0004) ebenfalls in Richtung (ac) liegen und dieses dadurch von (bc) unterscheidbar sein; was in Fig. 5

— mit der Annahme α Quarz — erkennbar war. Für den vorliegenden Zweck wäre also besonders eine deutliche Interferenz (0001) aufnahme-

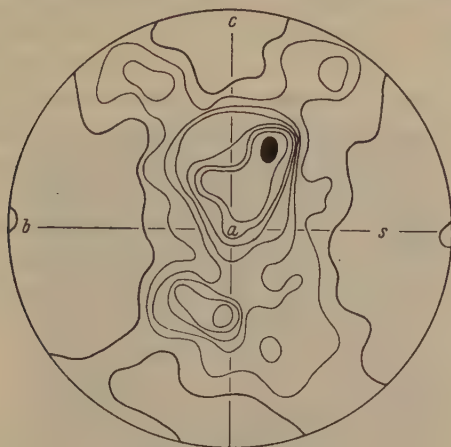


Fig. 4 (aus Lit. 1).

technisch anzustreben. Da aber diese Interferenz schwieriger erreichbar ist, kann man auch durch Betrachtung der deutlichen Interferenzkreise für die Prismen zur Unterscheidung von (ac) und (bc) im Röntgenbild

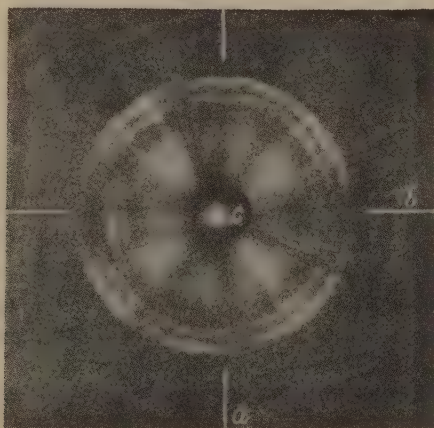


Fig. 3.

der Ebene (ab) gelangen. Es gilt allgemein (Lit. 1), wie es auch Fig. 4 zeigt, daß die Quarzhauptachsen im Tektonit näher um a als um c des Gefüges geschart sind. Fällt die Quarzhauptachse des Repräsentations-

kristalls in a des Gefüges, so ergeben Prismen schon bei beliebiger Rotationslage des Kristalls Verstärkungen ihrer Interferenzkreise dort, wo b des Gefüges im gleichorientierten Röntgenbild hinweist. Diese Verstärkung ist besonders gut sichtbar links und rechts im innersten Interferenzkreise der Fig. 2, und damit ist (ac) von (bc) unterschieden und so die Gleitgerade a des Gefüges bestimmt. Der Beweis liegt in folgender Überlegung. Nur ein Repräsentationskristall, dessen Hauptachse in b des Gefüges läge, könnte eine gleiche Verstärkung des Interferenzkreises der Prismen wie die erstere, um 90° gegen dieselbe verdreht, erzeugen; was übrigens ganz folgerichtig (Lit. 4) bedeuten würde, daß im Gefüge zwei Gleitgerade senkrecht aufeinander regelnd betätigt waren. Ein Repräsentationskristall mit der Hauptachse in c des Gefüges würde mit gleich-



Fig. 3 (aus Lit. 4).

mäßiger Rotationsfreiheit den Interferenzkreis der Prismen gleichmäßig stärken, mit ungleichmäßiger Rotationsfreiheit örtlich. Dies könnte unsere Bestimmung von a beirren, kann es aber praktisch nicht, da eingangs ein gleichstarker Repräsentationskristall mit der Hauptachse in c des Gefüges wie der mit der Hauptachse in a des Gefüges ausgeschlossen wurde.

Durch derartige, auf andere Minerale übertragbare Überlegungen ist also die Gleitgerade des Quarztektonites auch ohne optische Analyse röntgenoptisch bestimmbar aus den Erfahrungen über Quarzregelung und aus Symmetriebetrachtungen, wenn die Interferenzkreise bekannt sind.

II. Wie I (Schauenstein in Bayern); in Lit. 4 Diagramm 35 und S. 184 ff. Die Lagenkugel der Quarzhauptachsen (Fig. 3), gesehen in Ebene $(bc) \perp a$, zeigt eine bedeutende triklinische Verzerrung des monoklinsymmetrischen

Gefügetypus; etwa verglichen mit Fig. 4. Es ist hierbei, wie eingangs erörtert, von besonderem Interesse, zu sehen, ob die Feststellung der Gefügeebene (ac), und damit der Gleitgeraden a , des Gefüges möglich bleibt trotz dem nur mehr angenähert monoklinsymmetrischen Habitus des

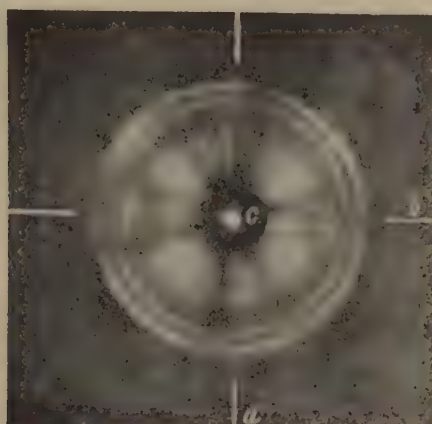


Fig. 4.



Fig. 5

Gefüges. Dies ist der Fall, wie die im Beispiel I bezüglich der Prismen-Interferenzkreise gepflogene Überlegung auch für Fall II erwarten läßt, finden wir die für die Feststellung von (ac) entscheidende Verstärkung des innersten Interferenzkreises auch in Fig. 4. deutlich, wenn auch folge-

richtigerweise weniger intensiv als in Fig. 2. Dies ist ein angesichts der weiten Verbreitung trikliner Gefüge mit monoklinem Habitus für die praktische Anwendbarkeit der Röntgenmethode günstiges Ergebnis. Die Rönt-

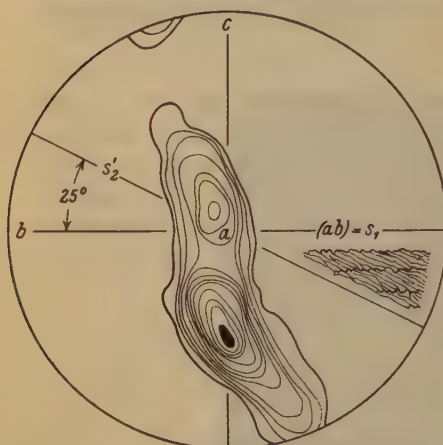


Fig. 6 (aus Lit. 4).

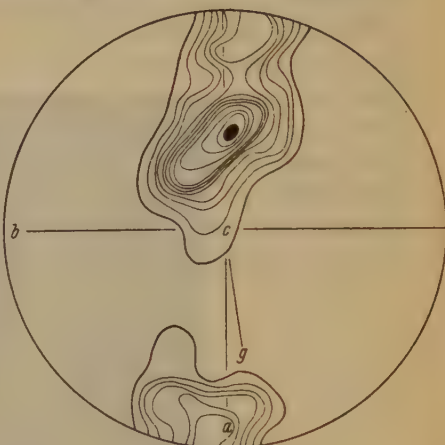


Fig. 7 (aus Lit. 4).

genaufnahme auf Ebene (ac) also Primärstrahl $\parallel b$ (Fig. 5) zeigt deutlich, daß weder (ab) noch (bc) Symmetrieebenen sind.

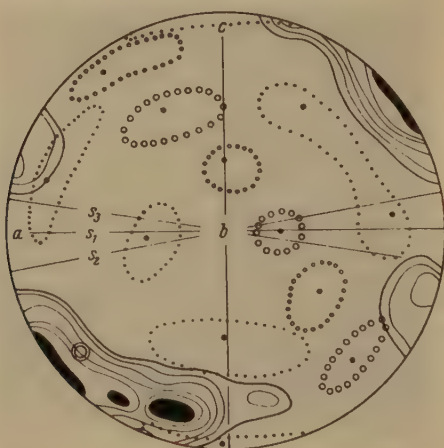


Fig. 8.

III. Quarzpegmatit Planspitze; Eingehendes in Lit. 4 Diagramm 29—33 und S. 184 ff. Aus den Diagrammen Fig. 6 (Schliff $\perp a$), Fig. 7 (Schliff $\perp c$), Fig. 8 (Schliff $\perp b$) ergibt sich die Lage der Quarzhauptachsen. Die Hauptdeformationsebene (ac) des Gesteins ist nur Fastsymmetrieebene des Gefüges.



Fig. 39.



Fig. 40.

In der Ebene $\perp c$ Fig. 7 läßt das hierzu gleichorientierte Röntgenbild Fig. 10 die Fastsymmetrieebene (ac) als Fastsymmetrieebene, am besten wieder mit Hilfe der innersten (Prismen-)Interferenzkreise nach der für Fall 4 durchgeführten Überlegung gut erkennen; was durch Fig. 7 kontrolliert ist. Ohne diese Überlegung wäre allerdings in Fig. 10 weder (ac) von (bc) zu unterscheiden und die Fastsymmetrie so beirrend, daß das optische Diagramm Fig. 7 überlegen bleibt. Fig. 9 zeigt nun, daß auch in der Ebene $\perp a$ durch dieselben Prismen-Interferenzkreise bzw. deren verstärkte Bögen im Radius, der b entspricht, die Ebene (ac) erkennbar ist. Das ist durch die für Fall I durchgeführte Überlegung mit der Annahme eines rotationsfreien Repräsentationskristalles nicht erklärbar. Sondern dies ist nur möglich, wenn der statistische Repräsentationskristall, dessen Hauptachse in a des Gefüges fällt, in seiner Rotation derartig begrenzt ist, daß das Lot der Prismenfläche zum innersten Interferenzkreis mit einer begrenzten Streuung von der Richtung b des Gefüges um den Reflexionswinkel der Fläche abweicht. Das bedeutet aber zugleich, daß ein Prisma in die Hauptgleitfläche (ab) des Gesteins eingeregelt ist, und zwar so, daß die Quarzhauptachse in die Gleitgerade a des Gefüges fällt.

Es hat sich also ergeben:

1. Für diese weitverbreiteten Quarztektonite kann man durch eine Röntgenaufnahme mit Primärstrahl $\perp (ab) =$ Plättungsfläche des Gesteins die Symmetrieebene (ac) und damit die Gleitgerade des Gesteines oder des Quarzbelages auf einer Gleitfläche desselben röntgenoptisch feststellen, falls Korngröße, Präparationsschwierigkeiten oder Zeitmangel eine optische Gefügeanalyse nicht zulassen. Eine Röntgenaufnahme erspart übrigens jedenfalls Zeit, da für den vorliegenden Zweck die stärksten und zuerst auftretenden Interferenzkreise genügen.

2. Im tektonischen Quarzgefüge wird nicht nur die Quarzhauptachse in die Gefügegleitgerade, sondern auch eine Prismenfläche in die Gefügegleitfläche eingeregelt. Damit nähern sich solche Gefüge dem Einkristall wie in Lit. 2 schon vorausgesagt wurde.

Dieses letztere hat sich nun auf einem ganz anderen, von Symmetriebetrachtungen unabhängigen Wege in einem Sonderfalle ebenfalls ergeben, nämlich durch die im zweiten Teile der Arbeit von Herrn Sachs vorgenommene direkte Auswertung der Röntgenogramme des vorliegenden Quarztektonits.

Betrachten wir nun in Ebene (ac) das optische Diagramm Fig. 8 (volle Konturen). Das Röntgendiagramm kommt für Symmetriebetrachtungen nicht in Frage, da es unter Schwenkung des Präparats gewonnen

ist; Fig. 8 gibt die Lagenkugel für $(10\bar{1}0)$ $(11\bar{2}0)$ $(10\bar{1}1)$ und (0001) flächentreu, nicht stereographisch projiziert nach Auswertung der Röntgen-diagramme durch Herrn Sachs. Die Konfrontation der Lagenkugel Sachs' mit dem optisch gewonnenen Verzeichnis der Quarzhauptachsen (volle Linien) ist in Fig. 8 durch Übertragung der Flächenpolmaxima $(10\bar{1}0)$ = kleine Kreise, $(11\bar{2}0)$ = große Kreise, $(10\bar{1}1)$ = Punkte, (0001) = Doppelkreis in flächentreue Projektion bequem gemacht. Es ergibt sich zunächst, daß in der Röntgenauswertung die, wie unsere Erfahrung über solche Gefüge lehrt (Lit. 1), durchaus unzufälligen und deutbaren kleineren Maxima der Quarzhauptachse verloren gingen, damit auch der für das Gestein kennzeichnendste Zug seiner Gefügesymmetrie, der monoklinsymmetrische Habitus mit der Symmetrieebene in der Zeichenebene. Der Repräsentationskristall, den die Auswertung des Röntgenogramms für das Gesamtgefüge gibt, und seine Lagenkugel haben die Symmetrie des Quarzes, nicht die Symmetrie des Gefüges. Diese letztere (monokline) Symmetrie würde die Röntgenlagenkugel ergeben, wenn die Auswertung für jedes der Quarzhauptachsenmaxima einen derartigen Repräsentationskristall ergeben hätte. Die vorliegende Auswertung versagt also in bezug auf die Bestimmung der Symmetrie des Gefüges und damit in bezug auf die Beantwortung der daran geknüpften Fragen; hierin ist das optische Diagramm der Quarzhauptachsen überlegen und mithin durch die vorliegende Auswertung röntgenoptisch nicht ersetzbar. Dagegen zeigt sich die Röntgenauswertung in einer anderen sehr wichtigen Beziehung dem optischen Diagramm überlegen. Sie ergibt, wenn auch nur für eines der optisch bekannten Quarzhauptachsenmaxima, daß die Einregelung nicht nur nach der Quarzhauptachse mit beliebiger Rotationslage der eingeregelter Quarze um ihre Hauptachse erfolgt, sondern, wie bei anderen Mineralen und die Annahme Walter Schmidts (Lit. 3) bestätigend, mit Einregelung einer Prismenfläche; welcher müssen weitere Aufnahmen erst völlig entscheiden. Ob eine unverschwenkte Röntgenaufnahme, wie zu erwarten, an den betreffenden Interferenzkreisen z. B. für (0001) oder eines Prismas mehrere oder alle zu erwartenden verstärkten Interferenzkreisbögen hätte erkennen lassen und damit die monokline Gefügesymmetrie, das läßt sich mangels einer unverschwenkten Röntgenaufnahme nicht entscheiden.

II. Röntgenographische Bestimmung der Gefügeregelung in Quarzgefüge. (G. Sachs.)

Die röntgenographische Feststellung der vollständigen Lagenmannigfaltigkeit von Kristallen in einem Körper beruht, wie jedes Interferenzverfahren, darauf, daß ein kristallinischer Stoff im Röntgenlicht eine Anzahl von »Interferenzkreisen« ergibt. Liegt ein genügend weitgehend geregeltes Gefüge vor, so sind die Interferenzkreise, wie die hier gebrachten Abbildungen zeigen, in einzelne Stücke aufgeteilt.

Die erste Aufgabe besteht darin, genügend intensive und aufgeteilte Aufnahmen zu erhalten. Eine schwache Regelung entzieht sich, wie die

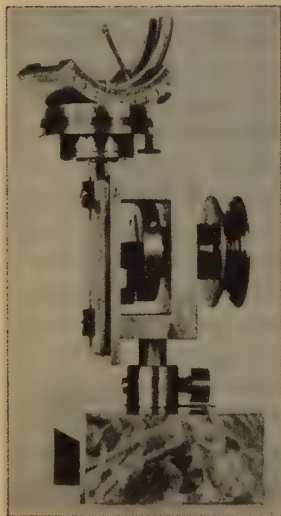


Fig. 44. Goniometerkopf für Röntgenaufnahmen mit Ebenenbewegung.

Untersuchung einer Anzahl zuvor von Herrn Sander mikroskopisch vermessener Objekte gezeigt hat, einer röntgenographischen Kontrolle. Ferner muß das Röntgenstrahlenbündel eine größere Anzahl von Kristallen im Objekt treffen, wenn die Aufnahmen mit genügender Sicherheit auswertbar sein sollen. Diese Forderung ist insofern schwer zu befriedigen, als auf der anderen Seite eine geringe Ausdehnung des Objekts notwendig ist, um mit einigermaßen erreichbaren Belichtungszeiten auszukommen. Bei Verwendung der verhältnismäßig harten Molybdänstrahlung war es bei Quarz, der bisher in erster Linie untersucht worden ist, möglich, von 4 bis 4,5 mm dicken Plättchen je nach der Durchleuchtungsrichtung (bei 55 kV eff. Spannung und 8 mA Stromstärke) in $2\frac{1}{2}$ —5 Stunden brauchbare Aufnahmen zu erhalten. Dabei wurden zwei Filme 9×12 cm hintereinandergestellt, um bei den großen Intensitätsunterschieden der verschiedenen, für Aus-

wertung benutzten Interferenzkreise die Intensitätsverhältnisse auf jedem Kreis einigermaßen zuverlässig beurteilen zu können. Für die Durchleuchtung in verschiedenen Richtungen erwiesen sich Würfel oder prismatische Stäbchen von 1—3 mm Kantenlänge als besonders günstig. Infolge der verhältnismäßig geringen Zahl von Kristallen, welche von einem Röntgenstrahl von etwa 4 mm getroffen werden, erscheint eine gewöhnliche Aufnahme eines stehenden Objekts körnig. Diese Unstetigkeit der Interferenzkreise macht die Abgrenzung von Intensitätsanhäufungen

sehr schwierig. Genügend stetige Aufnahmen konnten jedoch durch Verwendung einer einfachen Einrichtung, Fig. 44, gewonnen werden, welche das Präparat in seiner Ebene senkrecht auf und ab bewegt. Es bietet grundsätzlich keine Schwierigkeiten, auch eine Apparatur zur Bestreichung einer größeren Fläche zu schaffen, womit die Untersuchung von Dünnschliffen möglich ist.

Die Auswertung einer Aufnahme verlangt die Kenntnis der Interferenzkreise. Mit Molybdänstrahlung ergibt sich, wie die Abbildungen, zeigen, ein ziemlich reichhaltiges Muster von Interferenzkreisen. Tafel 4 bringt eine Zusammenstellung der Glanzwinkel und der Durchmesser auf den Aufnahmen, die 90 mm vom Objekt entfernt waren. Die Gitterkonstanten des Quarzes sind mit $a = 4,89\text{\AA}$, $c = 5,38\text{\AA}$ angesetzt, die Wellenlänge der Mo-Strahlung $= 0,71\text{\AA}$, $= 0,63\text{\AA}$.

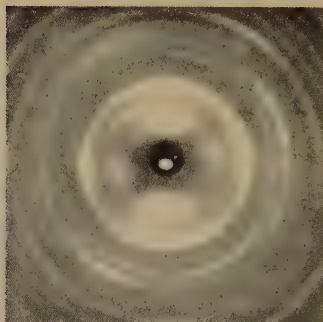
Tafel 4.

Interferenzkreise in den Röntgenaufnahmen von Quarz.

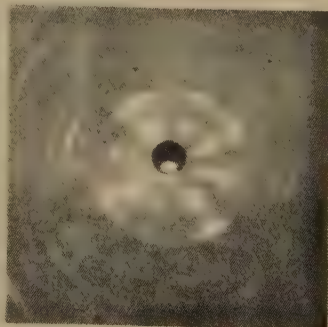
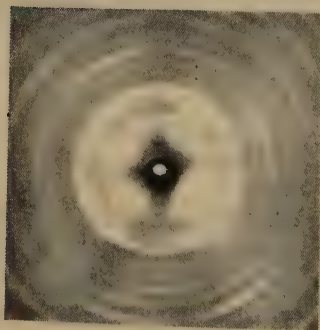
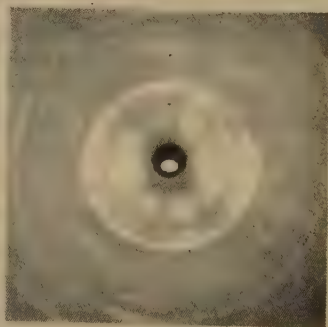
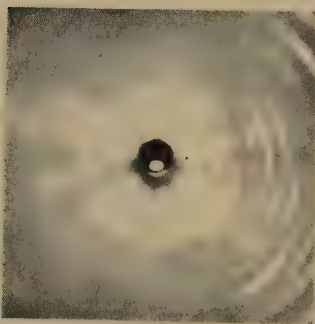
Interferenzkr.	Glanz w.	Durchm. für $R = 90\text{ mm}^1)$	Bemerkungen
$40\bar{1}0\beta$	$4,3^\circ$	27	Prisme 1. Art
$10\bar{1}0\alpha$	4,8	30	
4011β	5,4	34	
$10\bar{1}1\alpha$	6,4	39	Pyramide 1. Art, sehr intensiv
$41\bar{2}0\beta$	7,4	47	
$41\bar{2}1\beta$	8,2	53	
$11\bar{2}0\alpha$	8,3	54	Prisme 2. Art
$20\bar{2}0\beta$	8,6	56	
$41\bar{2}1\alpha$	9,2	60	
$20\bar{2}1\beta$	9,2	60	2. Ordnung von $40\bar{1}0$
$20\bar{2}0\alpha$	9,6	63	
0003β	10,4	66	
$20\bar{2}1\alpha$	10,4	68	2. Ordnung von $40\bar{1}1$
$20\bar{2}2\beta$	10,9	72	
0003α	10,4	75	

Die große Zahl der Interferenzkreise läßt sich durch Verwendung eines metallischen Zirkonfilters von 0,03 mm Dicke, welches die β -Interferenzen stark schwächt, vermindern. Dies geschieht allerdings auf Kosten der Belichtungszeit, die ungefähr auf das Doppelte erhöht werden muß. Bei einem prismatischen Stäbchen von rund 1,5 Stärke genügte trotzdem eine Belichtungsdauer von 4 Stunden.

1) = Abstand Probe-Film. Im Original 90 mm, in Fig. 2—5, 9 und 10 90 mm, in Fig. 42—49 54 mm.



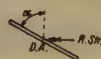
Aufnahme senkrecht zum Probeplättchen.

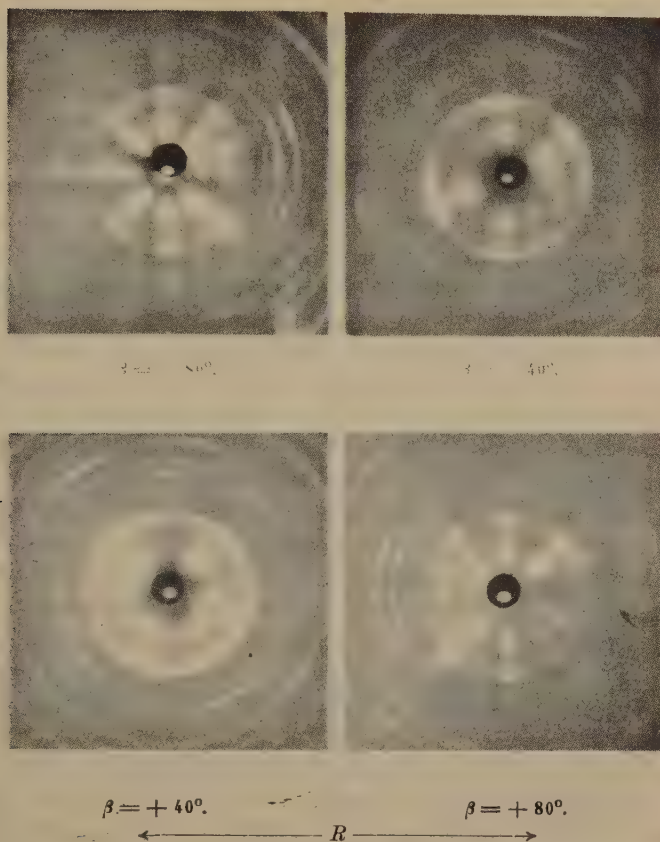


$$\alpha = +40^\circ.$$

$$\alpha = +80^\circ.$$

Probeplättchen um wagerechte Achse gedreht.





Probeplättchen um senkrechte Achse gedreht.

Fig. 12—20. Röntgenaufnahmen von geregeltem Quarz (Mo-Strahlung).

D.A. = Drehachse.

R.Str. = Röntgenstrahl.

R = Abstand Probe-Platte.



Von den in Tafel 1 zusammengestellten Interferenzkreisen wurden nur diejenigen des Prisma 1. Art in erster ($10\bar{1}0$) und zweiter Ordnung ($20\bar{2}0$), der Pyramide 1. Art ($10\bar{1}1$), und des Prisma 2. Art ($11\bar{2}0$) einer Auswertung unterzogen. Die Vermessungen der Basis (0003) erwiesen sich, da sie ziemlich schwache Interferenzen gibt, als unsicher und wurden daher aufgegeben.

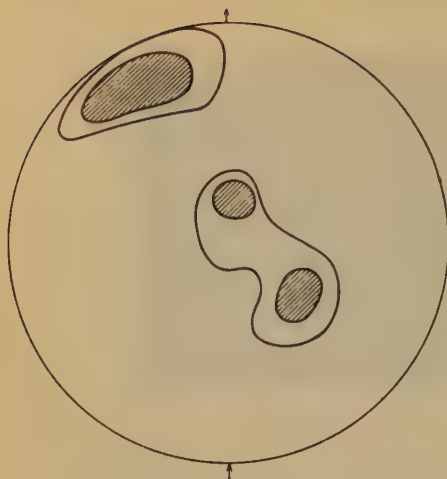


Fig. 21. Prisma 1. Art.

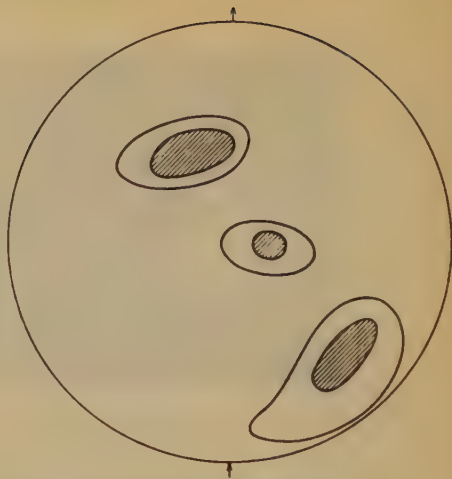


Fig. 22. Prisma 2. Art.

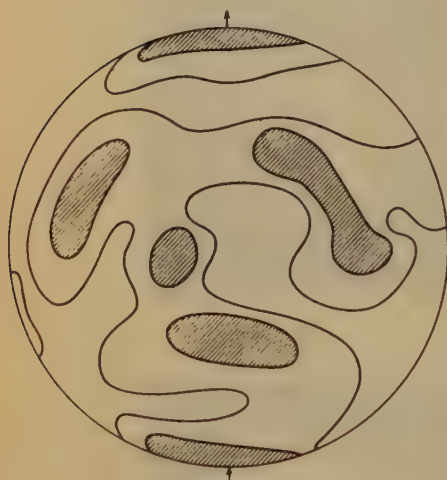


Fig. 23. Pyramide.

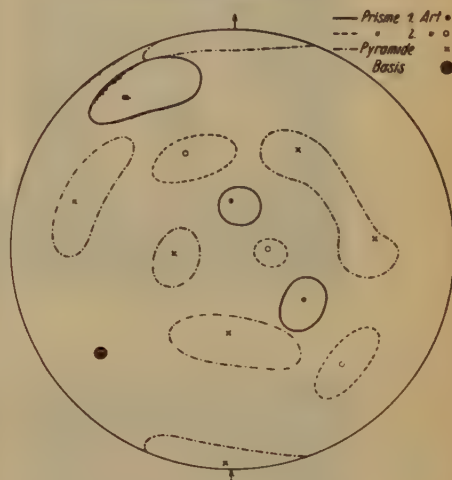


Fig. 24.

Fig. 21—23. Ergebnis der Auswertung von Röntgenaufnahmen
für verschiedene Flächen.

Fig. 24. Röntgenographisch festgestellte Lagenmannigfaltigkeit eines geregelten Quarzits.

Die Auswertung einer Aufnahme wurde nach den in der Metallkunde entwickelten Richtlinien (Lit. 4, Lit. 5) vorgenommen. Auf einem dem Film aufgelegten Deckblatt (in dem zweckmäßig die Interferenzkreise leicht eingezeichnet sind) werden die auf 1. und 2. Intensität geschätzten Teile der Interferenzkreise eingetragen und ihre Grenzwinkel zur senk-

rechten Mittellinie des Films ausgemessen. Die Kante des Films muß möglichst genau zu einer Richtung im Präparat parallel ausgerichtet sein. Mit Hilfe des Glanzwinkels erhält man dann die Lagegebiete der betreffenden Fläche, von welchen die Interferenzen herkommen, also, wenn man den Einstich des Röntgenstrahls als Pol nimmt, einen Schnitt durch die allgemeine Lagenmannigfaltigkeit der Flächenpole längs eines Breitenkreises. Die Berücksichtigung der 2. Intensität ist an sich nicht nötig, da sie ziemlich unsicher ist. Es empfiehlt sich jedoch, sie mitzunehmen, da sie die Abgleichung verschiedener Aufnahmen erleichtert.

Zur vollständigen Lagenmannigfaltigkeit gelangt man durch Auswertung einer größeren Zahl solcher Aufnahmen in verschiedenen Richtungen. Für das im folgenden mitgeteilte Beispiel wurde ein Plättchen von 4 mm Dicke und rund 4 cm² Größe senkrecht zur Oberfläche, und aus dieser Lage um die Quer- und Längsrichtung um 20, 40, 60 und 80° nach beiden Seiten herausgedreht, durchleuchtet. Fig. 42 bis 20 zeigen einige auf diese Weise erhaltenen Aufnahmen. Die Anzahl von etwa 15 bis 20 Aufnahmen erwies sich für eine einigermaßen vollständige Lagenbestimmung als notwendig. Die Präparate sind ja in der Regel nicht genau nach geologischen Hauptrichtungen orientiert, was die Auswertung erschwert. Die Ausmessung einer einzelnen Aufnahme ist ziemlich unsicher; erst die Übereinstimmung einer größeren Zahl von Schnitten sichert den Befund.

Das Ergebnis einer Lagenaufnahme an einem Quarzpräparat zeigen Fig. 24 bis 24. Die in Fig. 24 bis 23 schraffiert eingetragenen Gebiete geben für die verschiedenen Flächen: 1070, 1120 und 1121 die Kristalllagen an, welche besondere starke Röntgeninterferenzen liefern. Die Lagegebiete 2. Intensität sind in den Fig. 24 bis 23 durch einfache Begrenzung markiert. In Fig. 24 sind die Gebiete 1. Intensität für die drei ausgewerteten Flächen, Prisma 1. und 2. Art und Pyramide, zusammen dargestellt. Die eingetragenen Punkte zeigen, daß diese Lagenmannigfaltigkeit durch eine einzige Kristallage mit ziemlich geringer Streuung gedeutet werden kann. Die *c*-Achse liegt nahezu in der Ebene des Präparates, ebenso ein Prisma 1. Art.

Literaturhinweise.

1. Bruno Sander, Gefügekunde der Gesteine usw. Julius Springer, Wien 1930.
2. Bruno Sander, Zur petrographisch-tektonischen Analyse II. Jahrbuch der Geol. Bundesanstalt Wien 75, 1925.
3. Walter Schmidt, Zur Quarzgefügeregel, Fortschritte der Mineralogie 11, 1927.
4. G. Sachs und E. Schiebold Z. d. V. D. I. 69, 1557/64. 1925.
5. Frhr. v. Göler und G. Sachs, Z. Physik 41, 873/88, 889/906. 1927. 50, 477/84. 1929.

38. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Zur Kristallstruktur des kubischen Karborunds.

Von H. Braekken in Trondhjem.

In Verbindung mit den Schlackenuntersuchungen der Herren C. W. Carsten und J. Kristoffersen¹⁾ erhielt ich ein Karborundpräparat zur Untersuchung, um die Identität der Verbindung durch Röntgenaufnahmen festzustellen. In dem ziemlich feinkörnigen Pulver, das vor der Isolierung im Mörser zerrieben war, gelang es einen kleinen Kristall zu finden, der für Drehkristallaufnahmen anwendbar war. Eine Aufnahme (um die trigonale Achse) zeigte, daß hier augenscheinlich ein Kristall der sogenannten »amorphen« kubischen Modifikation vorlag. Die Struktur derselben ist von H. Ott²⁾ nach der Pulvermethode bestimmt worden. Die Karborundmodifikationen beanspruchen indessen wegen ihrer eigenartigen Polymorphieverhältnisse ein ganz besonderes Interesse, und da hier, wahrscheinlich zum erstenmal, ganz einwandfreies Material vorlag, habe ich diesen Kristall etwas eingehender untersucht.

Im auffallenden Licht sind die Kristalle schwarz, im durchscheinenden Licht schwarzblau. Der untersuchte Kristall hat eine größte Ausdehnung von etwa 0,5 mm. Der Habitus ist oktaedrisch; mit ziemlich schlechten, zum Teil skelettartig ausgebildeten Flächen, was wohl durch die besonderen Bildungsbedingungen zu erklären sei.

Die Härte wurde durch Schleifversuche bestimmt und scheint etwa dieselbe wie für die anderen Modifikationen zu sein.

Röntgenaufnahmen. Es wurden zuerst Drehaufnahmen um die trigonale Achse und die vermeintliche Oktaederkante gemacht. Nachdem so die Lage des kubischen Achsenkreuzes eindeutig festgelegt war, wurde eine Drehaufnahme um die Seitenkante des Kubus gemacht. Die Ergebnisse der Schichtlinienausmessungen sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

$$\lambda_{Cu-K\alpha} = 1,5373 \text{ \AA}; \text{Kameradiameter} = 64,1 \text{ mm.}$$

Drehachse	n	2 θ	Identitätsperiode
[100]	1	24,2 mm	4,35 Å
	2	63,6 mm	4,36 Å
[110]	4	97,0 mm	3,08 Å
[111]	1	13,4 mm	7,52 Å
	2	28,6 mm	7,53 Å
	3	49,5 mm	7,54 Å

$$4,36:3,08:7,53 \sim 1:\frac{1}{2}:\sqrt{2}:3.$$

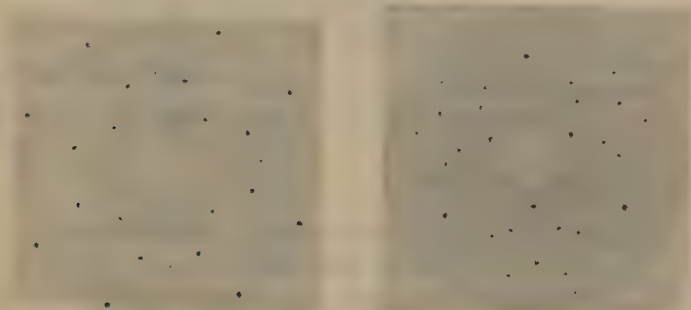
1) Erscheint demnächst in »Neues Jahrbuch für Mineralogie«, Beilageband.

2) H. Ott, Das Gitter des Karborunds III. Z. Krist. 63, 4. 1926.

Die gefundenen Identitätsperioden stimmen demnach mit kubisch-flächenzentrierter Struktur überein. Aus einer Pulveraufnahme wurde ein etwas genauerer Wert der Gitterkonstante erhalten

$$a_w = 4,348 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

H. Ott findet $a_w = 4,37 \text{ \AA}$. Da die vorhandene Stoffmenge sehr gering war, konnte keine Bestimmung des Reinheitsgrades der vorhandenen Kristalle gemacht werden. Es war deshalb zwecklos, eine Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante zu unternehmen.



Die Laueaufnahmen zeigen holoedrische Symmetrie. Die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Strukturen — NaCl oder ZnS -Gitter — ergibt sich eindeutig aus den Intensitätsverhältnissen. In Tabelle 2 sind beobachtete (aus der Pulveraufnahme) und berechnete Intensitäten zusammengestellt. Es wurde die einfache Formel benutzt

$$I = \frac{|S|^2 \cdot \nu}{\sum h^2}.$$

Das Reflexionsvermögen wurde in beiden Fällen den Atomnummern gleichgesetzt.

Tabelle 2.

hkl	111	002	022	113	222	004	133	024	224	115
										333
Int. beob.	st	s	st	st	s	m	m.st	s	st	st
Int. ber. { ZnS -Strukt.	34	5	30	25	2	8	15	4	20	14
{ NaCl - " "	9	30	30	7	13	8	4	24	20	4

Die von H. Ott angegebene ZnS -Struktur ist somit zweifellos die richtige.

Physikalisches Institut der Techn. Hochschule
in Trondhjem.

Eingegangen am 3. Sept. 1930.

Note on the Space Group of AsJ_3 .

By Dorothy Heyworth.

Mr. H. Braekken recently published a paper on the crystal structure of AsJ_3 , SbJ_3 and BiJ_3 ¹⁾. He gives the space group as C_3^1 .

I have been working on the structure of AsJ_3 . My observations definitely lead to a rhombohedral translation lattice Γ_{rh} . Laue photographs show the symmetry of C_3 and C_{3i} . Consequently the correct space group is either C_3^4 or C_{3i}^2 .

Obviously Mr. Braekken is not aware of the existence of rhombohedral translation lattices, since his table of absent reflexions shows exactly the characteristic »Auslöschungen« required by a lattice Γ_{rh} . Thus the space group he gives disagrees with his own observations.

An account of my investigation is to be published in the near future.

Ryerson Physical Laboratory University of Chicago,
July 25th 1930.

Received August 15th, 1930.

Erwiderung auf obenstehende Bemerkung.

Von H. Braekken.

In meiner Originalarbeit habe ich nach Aufzählung der Auslöschungsgesetze folgendes geschrieben: »Diese Auslöschungen deuten auf rhomboedrische Struktur. Die Drehaufnahme um die Rhomboederkante von AsJ_3 hat indessen zwischen den stärkeren Schichtlinien einige schwache Reflexe, welche zeigen, daß die Strukturen nur angenähert rhomboedrisch sind.« Dies dürfte deutlich genug besagen, daß der rhomboedrische Charakter der Trijodidstrukturen meiner Aufmerksamkeit nicht entgangen ist.

Die von mir angegebene Raumgruppe ist für spezielle oder angenähert spezielle Parameterwerte natürlich sehr wohl mit den beobachteten Auslöschungen vereinbar (vgl. BiJ_3). Die Notiz von Dorothy Heyworth hat mich indessen veranlaßt, eine neue Aufnahme zu machen und zwar mit dem Ergebnis, daß ihre Angaben über die Raumgruppe zu bestätigen sind. Mein Fehlschluß beruht darauf, daß die Richtungen $[111]$ und $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ bei der Herstellung der angeführten vermeintlichen Rhomboederkantaufnahme verwechselt worden sind. Die Drehaufnahmen um diese beiden Richtungen sind wegen der besonderen strukturellen Eigenschaften dieser Kristalle fast identisch.

Die Richtigkeit der von mir mitgeteilten BiJ_3 -Struktur wird übrigens durch diesen Umstand nicht beeinflusst, weil die Festlegung derselben ohne Zuhilfenahme von Raumgruppenbetrachtungen durchgeführt wurde. Es ist somit nur die Strukturbeschreibung zu ändern.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Trijodidreihe sollen demnächst veröffentlicht werden.

Physikalisches Institut
der Technischen Hochschule in Trondhjem.

Eingegangen am 9. September 1930.

1) Z. Krist. 74, 67. 1930.

Ein chromhaltiger Pyroxen von Jagersfontein (Südafrika).

Von H. O'Daniel, München.

Das dunkelgrüne, spätig grobe Mineral sitzt, ohne direkte Kristallgestalt, an dem vorliegenden Stück auf dem Gestein des Blue Ground, wahrscheinlich als Knollenbildung. Es besitzt eine vorzügliche Spaltbarkeit nach (001), offenbar bedingt durch eine mit Sicherheit beobachtete Zwillingslamellierung nach dieser Ebene (häufig als »Absonderungserscheinung« am Diallag bezeichnet); ihr Grund mag in einer Druckwirkung gesucht werden.

Gemessen werden:

Spaltfläche (110): Spaltfläche (110)	92° 49'
Spaltfläche (110): Spaltfläche (001)	79 7.

Auf (001) ist fast senkrechter Achsenaustritt.

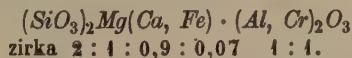
Die Analyse ergibt:

SiO_2	53,53%
Al_2O_3	4,30
Cr_2O_3	4,96
FeO	2,10
CaO	22,96
MgO	17,88
	<hr/> 99,73%

Gang der Analyse: Nach dem Sodaaufschluß und Abtrennung der Kieselsäure werden Fe , Al , Cr zusammen gefällt. Der geringe Rückstand nach dem Abrauchen der Kieselsäure mit Flußsäure wird zu den dreiwertigen Oxyden gerechnet. Diese Oxyde werden erneut mit Bisulfat aufgeschlossen, das Gesamteisen wird titrimetrisch bestimmt. Dann wird die Lösung mit wenig überschüssiger Kalilauge zur Fällung von Fe , Mn und Zn , mit H_2O_2 zur Oxydation des Chroms versetzt, filtriert und lange erhitzt, um überschüssiges H_2O_2 vollständig zu entfernen, und endlich das Cr indirekt mit KJ und durch Rücktitrieren des frei gewordenen Jod bestimmt. Das Ca wird als Oxalat gefällt und titrimetrisch bestimmt, Mg als Mg -Pyrophosphat.

Es erwies sich als notwendig, das Gesamteisen als zweiwertig anzusehen, entsprechend der Prozentzahl der gefundenen Kieselsäure.

Die Formel möge dies veranschaulichen:



Außerdem wurden noch die Brechungsindizes für D -Licht bestimmt.

$$\alpha = 1,6722$$

$$\beta = 1,6847$$

$$\gamma = 1,7045.$$

Eine ältere Analyse eines sogenannten Chromdiopsids von Jagersfontein im Oranje-Freistaat liegt bereits aus dem Jahre 1889 vor (A. Knop, ref. Z. Krist. 20, 299 (1892); doch zeigt diese Analyse in der Zusammensetzung des Minerals erhebliche Unterschiede gegenüber der hier angeführten.

Min. geol. Inst. d. Techn. Hochsch. München, 4. Sept. 1930.

Eingegangen den 17. Sept. 1930.

Über Tarnowitzite.

Von H. O'Daniel, München.

Wenn in meiner kürzlich erschienenen Arbeit (Z. Krist. 74, Heft 3/4) angenommen wurde, daß das neue Tarnowitzitvorkommen in Tsumeb mit einem PbO -Gehalt von zirka 5% im Aragonit- $CaCO_3$ bereits der Höchstgrenze der Aufnahmefähigkeit des $CaCO_3$ für Pb sehr nahe liege, wofür die auf Tarnowitzit aufgewachsenen reinen Cerussitkristalle sprachen, so ist diese Annahme überholt durch eine Untersuchung Stevanović' an einem serbischen Tarnowitzitvorkommen (von Postenje), die er im Jahre 1922 in den Ann. géol. Balk. veröffentlichte, die mir aber erst nach Drucklegung meiner Arbeit zur Kenntnis kam. Zudem mußte sie erst aus dem Serbischen übersetzt werden. — Ich gebe hier seine Analysenergebnisse:

CaO	45,77%		$CaCO_3$	84,72%
PbO	15,08	oder	$PbCO_3$	18,19
CO_2	38,98			
unlös. Rückst.	0,20			
	<hr/> 100,03%			<hr/> 99,91%

Spez. Gewicht 3,15 bei 20°. Obwohl festgestellt wird, daß die Menge des $PbCO_3$ veränderlich ist, kommt sie jedoch nie unter 15%.

Also wie bei allen bekannten Tarnowitzitvorkommen, so auch hier ein besonders starker Wechsel im Pb -Gehalt. Der Name Tarnowitzit bezeichnet somit nur einen mehr oder weniger Pb -haltigen Aragonit, nicht etwa ein Mineral von bestimmter Pb - Ca -Zusammensetzung. — Auch in Postenje gehört zur Paragenese des Tarnowitzit der Cerussit. Die Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung des Tarnowitzit sind, wie gesagt, stark, der $PbCO_3$ -Gehalt variiert zwischen 15 und 18,19%. Daß bei dem süd-afrikanischen Tarnowitzit mit einem Gehalt von zirka 6,334% $PbCO_3$ die Aufnahmefähigkeit von $CaCO_3$ für Pb erschöpft zu sein scheint, muß vorläufig als eine ungeklärte Tatsache hingenommen werden. Mehr $PbCO_3$ als 6,334% aufzunehmen, stand scheinbar auch diesem Tarnowitzit frei; dafür sprechen die ihm aufgewachsenen Cerussitkristalle, es sei denn, diese gehörten einer durchaus späteren Bildungsperiode an, bei der die Mutterlauge entweder frei von Ca war, oder der Ca -Gehalt sich unterhalb einer Grenze hielt, die nicht mehr die Bildung eines Pb -haltigem Aragonit zuließ, sondern nur die Bildung des reinen Cerussit. Doch müßte im letzteren Falle auch reiner Aragonit auftreten, oder eine zweite Generation Tarnowitzit, die aber dann doch wieder die Möglichkeit höherer Pb -Aufnahme gehabt hätte. — Von all dem ist jedoch nichts festzustellen. — Man begibt sich auf spekulatives Gebiet, wenn man den wechselnden Pb -Gehalt der Tarnowitzite bei den verschiedenen Vorkommen oder gar bei den gleichen Vorkommen dem Einfluß der jeweiligen Lösungspartner zuschiebt, wofür wohl kein Beweis angetreten werden kann, wofür jedoch häufige Parallelen bei der Bildung anderer Mineralien zu sprechen scheinen. —

Auch bei dem serbischen Tarnowitzitvorkommen zeigt sich der paragenetische Cerussit, wie es scheint, frei von Ca ; also kein Eintritt der isomorphen Vertretung von Pb durch Ca von der reinen $PbCO_3$ -Seite her, vielmehr isomorphe Vertretung von Ca durch Pb vom reinen $CaCO_3$ her

bis zu einer bisher nicht beobachteten Größe von 48,49% $PbCO_3$ im $CaCO_3$. — Der größere Wert für das spez. Gewicht des serbischen Tarnowitzit mit 3,45 und das mit wachsendem Pb -Gehalt sich stetig in Richtung auf den Cerussit ändernde Achsenverhältnis (Stevanović: 0,6200 : 1 : 0,7208) entsprechen durchaus den Erfordernissen.

Stevanović führt in seiner Arbeit auch genaue Messungen der Kristalle an. Bei Durchkreuzungsdrillingen oder -fünflingen mißt er einspringende, bzw. ausspringende Winkel von $40^\circ 45'$ (berechnet $40^\circ 48'$). Diese $40^\circ 48'$ haben nichts zu tun mit den zirka 44° meiner Arbeit, da die dort besprochenen Vizinalfiguren γ auf (010) nicht an Durchkreuzungsdrillinge gebunden sind, sondern an allen Kristallen auftreten, sowohl an solchen, die nur Zwillinglamellen zeigen, als an solchen, die Juxtapositions- oder Durchkreuzungszwillinge niederer oder höherer Ordnung sind. Zudem bilden die 44° meiner Vizinalfiguren immer einen ausspringenden Winkel, und nicht, wie bei Stevanović, bei Durchkreuzungsdrillingen einspringende Winkel, oder bei Durchkreuzungsfünflingen einen auf der einen Seite einspringenden, auf der anderen Seite ausspringenden Winkel. — Es sei also hier nochmals betont, daß ein Zusammenhang zwischen den Vizinalfiguren und der Zwillingbildung bei den in meiner Arbeit untersuchten Kristallen nicht festzustellen war. Stevanović dagegen beobachtet die obengenannten $40^\circ 45'$ an Durchkreuzungsdrillingen und -fünflingen. —

Dazu gelangt er auf Grund der gemessenen Winkel zu der Überzeugung, daß bei den von ihm untersuchten Tarnowitziten nicht nur {110} als Zwillingsebene auftritt, sondern auch, in Annäherung an die Erscheinungen beim Cerussit, {130}. Dieses Zwillingsgesetz ist ja auch beim Cerussit selten; seine Berücksichtigung in meiner Arbeit erwies sich von vornherein als unmöglich, es fand deshalb auch keine Erwähnung. — Daß bei dem serbischen Tarnowitzit auch {130} als Zwillingsebene auftritt, paßt jedoch gut zu seiner chemischen Zusammensetzung, die dem Cerussit schon ungleich stärker angenähert ist als die der bisher untersuchten Tarnowitziten.

Min. geol. Inst. d. Techn. Hochsch. München, 4. Sept. 1930.

Eingegangen den 17. Sept. 1930.

Autorenregister zu Band 75.

- Basart, J. C. M., siehe Burgers, W. G.
 Braekken, H., 572f., 574.
 Braekken, H. und Harang, L., 538—549.
 Brandenberger, E., 453—455.
 Brill, Rudolf, 247—227.
 Buckley, Harold E., 45—54.
 Burgers, W. G. und Basart, J. C. M., 455
 bis 457.
 Cooper, B. S., siehe Randall, J. T.
 Daniel, H. O', 575, 576f.
 Ehrenberg, H., 379—386.
 Ehringhaus, A., 479—495.
 Ewald, P. P., 459f.
 Faber, W., 447—453, 332—336.
 Goßner, B., 365—367.
 Goßner, B. und Mußnug, F., 440—420.
 Halla, Franz und Mehl, Ernst, 424—429.
 Harang, L., siehe Braekken, H.
 Hengstenberg, J. und Kuhn, R., 304—340.
 Herrmann, K. und Ilge, W., 44—66.
 Heyworth, Dorothy, 574.
 Hofmann, Wilhelm, 458f.
 Ilge, W., siehe Herrmann, K.
 Kalb, Georg, 344—323.
 Kuhn, R., siehe Hengstenberg, J.
 Laemmlein, Georg, 409—427.
 Lenhard-Jones, J. E., 245f.
 Mehl, Ernst, siehe Halla, Franz.
 Mehmel, Martin, 323—334.
 Menzer, G., 443—446, 265—287.
 Modell, D. I., siehe Warren, B. E.
 Möller, H., siehe Wever, F.
 Motzok, D., 345—362.
 Mügge, O., 32—40, 337—344.
 Mußnug, F., siehe Goßner, B.
 Náray-Szabó, St., 387—398.
 Niggli, Paul, 228—264, 502—524.
 O'Daniel, H., siehe Daniel, H. O'.
 Pauling, Linus und Shappell, M. D., 428
 bis 442.
 Porter, Mary W., 288—300.
 Randall, J. T., Rooksby, H. P. und Cooper,
 B. S., 496—214.
 Rooksby, H. P., siehe Randall, J. T.
 Sachs, G., siehe Sander, B.
 Sander, B. und Sachs, G., 550—574.
 Scharizer, Rudolf, 67—87.
 Schloßmacher, K., 399—409.
 Schwietring, Fr., 449—504.
 Shappell, M. D., siehe Pauling, Linus.
 Straumanis, M., 430—448.
 Sturdivant, J. H., 88—408.
 Trautz, O. R., siehe Warren, B. E.
 Warren, B. E. und Modell, D. I., 4—14,
 464—478.
 Warren, B. E. und Trautz, O. R., 525 bis
 528.
 Wassermann, G., 369—378.
 Wever, F. und Möller, H., 362—365.
 Wyckoff, Ralph W. G., 529—537.

Verzeichnis der Autoren, deren Bücher im Band 75
besprochen worden sind.

Eitel, Wilhelm, 368.

Sachregister zu Band 75.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

A.

Adrenalonchlorhydrat 447—452.
Ag—Au-Mischkristalle 454.
 Ameisensaures Mangan 39f.
 Amphibole 476—478.
 Alcalim 320f.
 Anorthit 337—344.
 Anthophyllit 461—478.
 Antimon 369, 375—377.
 Apatit 323—334, 387—398.
 Aragonit 335f.
As₂S₃ 574.
Au—Ag-Mischkristalle 454.

B.

Bixbyit 428—442.
 Bleiglanz 379—386.
 Boleit 365—367.

C.

Chabasit 344—344.
 Columbit 88—108.
 Cumengeit 365—367.

D.

Diamant 453.
 Dietzeit 410, 412—420.
 Diopsid 5—8, 43.
 Diphenylpolyene 304—310.

E.

Eisenglanz 345f.
 Eisensilicid 362—365.
 Eisensulfate 67—87.
 Enstatit 4—44, 466—474.

F.

Flußspat 445, 446.

G.

Gläser 196—244.
 Granat 346—320.

H.

Hardystonit 523—528.
 Harnstoff 529—537.
Hg 453.

K.

Kalium, saures kohlen-saures 38f.
 Kalkspat 456—468, 474—484, 495—504.
 Karborund 572f.
 Kohlen-saures (saures) Kalium 38f.
 Krokoit 410f., 445—420.
 Kryolithionit 265—287.
 Kupfer-Nickel-Mischkristalle 455—457.

L.

Lautarit 410, 444f., 445—420.

M.

Magnesiumsulfat- und Zinksulfat-Mischkristalle 288—300.
 Magnetit 344f.
 Mangan, ameisen-saures, 39f.
 Metalle 453, 454, 430—448.

N.

Natrium-Chlorat 45—34.
 Natriumplatin-cyanür 32—38.
 Natrolith 424—429.
 Nickel 220—227.
 Nickel-Kupfer-Mischkristalle 455—457.

P.

Perchlorate 44—66, 538—549.
 Permanganate 45, 55.
 Porphy-quarz 409—427.
 Pseudoboleit 365—367.
 Pyroxene 476—478, 575.

Q.

Quarz 409—427, 484—486, 555, 558—574.

R.

Römerit 67—82.
 Rutil 453.

S.

Saures kohlen-saures Kalium 38f.
 Sesquiox-yde 428—442.
 Spinelle 399—409.
 Sylvin 445.

T.

Tarnowitzite 576f.
 Tremolit 467, 476.
 Trijodide von Arsen und Wismut 574.
 Tuttionsche Salze 453f.

V.

Vesuvian 344, 312.
 Voltait 82—87.

W.

Wismut 369—375, 377.
 Wismut-Antimon 378.

Z.

Zink 430—448.
 Zinksulfat- und Magnesiumsulfat-Mischkristalle 288—300.

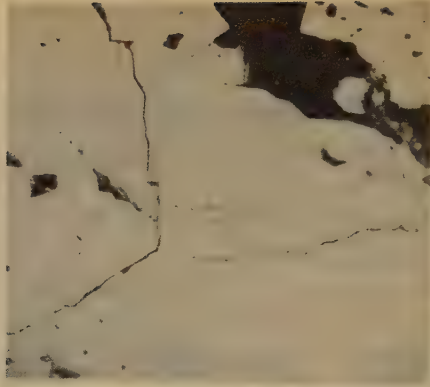


Abb. 1. Bleiglanzzwilling nach (301). Grube St. Paul bei Welkenraed. Anschliff parallel (010). Zeigt den Richtungswechsel der Spaltbarkeit bei Übertritt von einem Individuum ins andere. Daher nur zwei Spalttrißsysteme, im Zwillingwinkel zueinander stehend. Vergr. = 20:1.

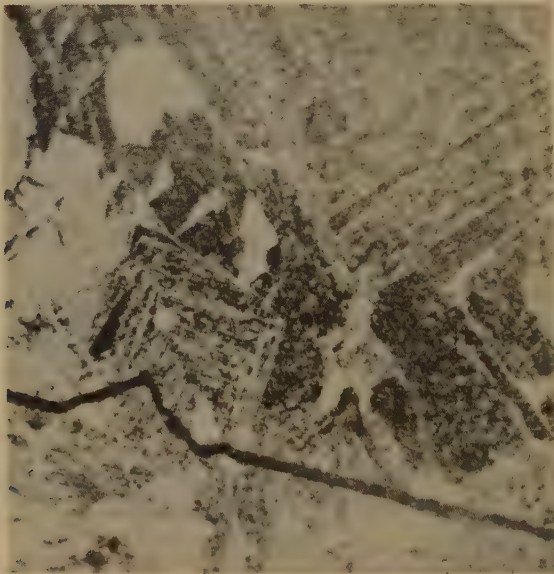


Abb. 2. Bleiglanz wie Abb. 1, Anschliff parallel (010), mit *HBr* geätzt. Zonenbau der Einzelindividuen nach (111), Spaltrisse parallel (100), die Richtung mit dem Individuum wechselnd. Zwillingsebene nach (301), im Bilde senkrecht verlaufend, tritt stärker hervor ($36^{\circ}52'$). Verlauf der Zwillingsebene ist infolge des Zonenbaues gut zu verfolgen. Vergr. = 225:1.

H. Ehrenberg, Ein neues Zwillingsgesetz am Bleiglanz.



Abb. 3. Bleiglanzzwilling wie Abb. 2. Am oktaedrischen Zonenbau ist die innige Durchdringung der Individuen und der unregelmäßige Verlauf der Zwillingsnaht (im Bilde nachgezeichnet) zu verfolgen. Als Zwillingssebene, im Bilde senkrecht verlaufend, tritt hier (201) stärker hervor ($53^{\circ} 8'$). Vergr. = 100:1.



Abb. 4. Bleiglanzzwilling wie Abb. 1—3, jedoch aus den Skelettpartien. Anschliff parallel (010), geätzt. Zeigt die senkrecht aufeinanderstehenden Skelettarme und die gleichzeitige Zwillingsbildung. (Tiefschwarz = Hohlräume zwischen den Skelettarmen, weiß bis grau in allen Schattierungen = verschieden stark angeätzte PbS-Zonen). Die zonaren Oktaederquerschnitte der Skelettreihe, etwas links von der Mitte, liegen in der Skeletttrichtung untereinander, parallel der Hohlraumwand, die selbst Skeletttrichtung ist. Jedes einzelne Oktaeder ist gegen die Skeletttrichtung ausgerichtet, es bildet mit ihr und seiner (100)-Richtung einen Winkel von $18^{\circ} 26'$, so daß als zweite Hauptskeletttrichtung die Fläche (301), die lingssebene, auftritt. Vergr. = 15:1.

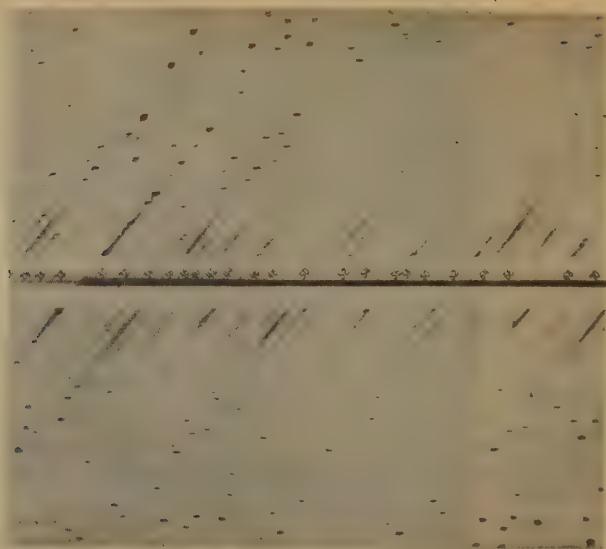


Fig. 1.

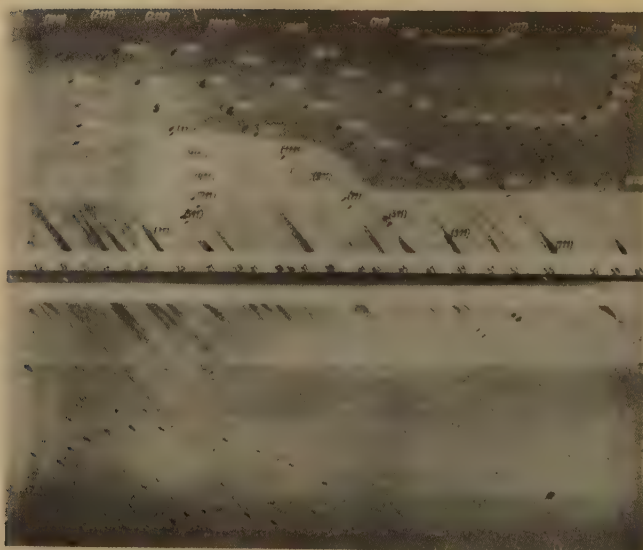


Fig. 2.

Franz Halla und Ernst Mehl,
Das Raumgitter des Natroliths.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

DATE DUE

APR 12 '84

RETD MAY 3 0 1984

PERIODICALS MUST BE RETURNED
TO PERIODICALS DESK ONLY

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO



3 8198 318 803 879

